



**Aalto-yliopisto**  
Kemian tekniikan  
korkeakoulu

**Kemian tekniikan korkeakoulu**  
**Kemian tekniikan koulutusohjelma**

**Niklas Ilkka**

## **ALIFAATTISTEN EPOKSIPOLYMEERIEEN KARAKTERISOINTI**

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin  
tutkintoa varten Espoossa 26.8.2015.**

**Valvoja**

**Professori Jukka Seppälä**

**Ohjaaja**

**TkT Pirjo Pietikäinen**

---

**Tekijä** Niklas Ilkka

---

**Työn nimi** Alifaattisten epoksipolymeerien karakterisointi

---

**Laitos** Biotekniikan ja kemian laitos

---

**Professuuri** Polymeeritekologia

---

**Professuurikoodi** KE-100

---

**Työn valvoja** Jukka Seppälä

---

**Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t)** Pirjo Pietikäinen

---

**Päivämäärä** 26.8.2015

---

**Sivumäärä** 50

---

**Kieli** suomi

---

### **Tiivistelmä**

Epoksit ovat paitsi tunnettuja erinomaisesta adheesiostaan liimoissa ja suojauskyvystään elektroniikkapiirien valuissa, myös hyvin merkittävä tuoteryhmä teollisissa pinnoitteissa. Ne ovat polyuretaanien ohella tärkeitä orgaanisia ruostesuojaukseen käytettyjä pinnoitteita. Epoksien monipuolisesta kemiasta huolimatta niiden käyttöä rajoittaa alttius kellastua UV-säteilyn vaikutuksesta. Tämä heikkous voidaan kiertää pinnoittamalla epoksi polyuretaanilla tai, kuten tässä diplomityössä, etsimällä sopiva alifaattinen epoksi kellastumattomaksi ja säänkestäväksi vaihtoehdoksi. Hydrattua bisfenoli A:n diglysidyylietteriä (hydrogenated diglycidyl ether of bisphenol A, HDGEBA) testattiin 15:ta kaupallisen amiinikovatteen kanssa kovettumisen tapahtuessa huoneenlämpötilassa, ja kaikkiaan kokeita tehtiin 58:lla eri yhdistelmällä. Referensseihin verrattuna HDGEBA-epoksit kellastuivat huomattavasti vähemmän kuin tavanomaiset epoksit ja vain kaksi kertaa niin paljon kuin polyuretaanit. Kuivuminen kovakuivaksi saavutettiin HDGEBA-epokseilla keskimäärin 13 tunnissa. Kovettuminen oli hitaampaa kuin aromaattisella epoksihartsilla, bisfenoli A:n diglysidyylietterillä (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA), mutta lopulliset kovuudet 14 vrk kuluttua olivat parhaimmillaan samaa luokkaa. Lisäksi neljää epoksi-amiini-yhdistelmää analysoitiin ssNMR-, DMA- ja TGA-menetelmillä. NMR:llä havaittiin, että epoksien NMR-spektri ei muutu merkittävästi 1 vrk ja 14 vrk kovettumisajan välillä ja silloittuminen voidaan havaita kemiallisesta siirtymästä 60 ppm taajuudella. DMA-kokeiden perusteella lasisiirtymälämpötila (glass-transition temperature,  $T_g$ ) nousee noin 20 °C 1 vrk ja 14 vrk kovettumisajan välillä ja kovetuslämpötilalla on huomattava vaikutus läpikuivan epoksin  $T_g$ :hen ja silloitusasteeseen. TGA-analyysi paljasti, että epoksien termisen hajoamisen lämpötilaprofiili ei muutu merkittävästi 1 vrk ja 14 vrk kovettumisajan välillä ja aromaattiset rakenteet nostavat hajoamislämpötilaa sekä termisesti kestävä tuhkamäärää.

---

**Avainsanat** HDGEBA, sykloalifaattinen epoksi

---

---

**Author** Niklas Ilkka

---

**Title of thesis** Characterization of Aliphatic Epoxy Polymers

---

**Department** Department of Biotechnology and Chemical Technology

---

**Professorship** Polymer Technology

---

**Code of professorship** KE-100

---

**Thesis supervisor** Jukka Seppälä

---

**Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s)** Pirjo Pietikäinen

---

**Date** 26.8.2015

---

**Number of pages** 50

---

**Language** Finnish

---

### **Abstract**

Epoxies are not only known for their excellent adhesion in adhesives and protective properties in encapsulation of electronics but also as significant group of products in industrial coatings. Along polyurethanes they are the most important organic coatings for corrosion protection. Despite the diverse chemistry of epoxies their use is hindered by their tendency to yellow under UV radiation. This drawback can be overcome by coating the epoxy with polyurethane or, like in this master's thesis, by finding a suitable aliphatic epoxy to act as a weathering resistant alternative. Hydrogenated diglycidyl ether of bisphenol A (HDGEBA) was tested with 15 commercial amine hardeners in ambient temperature and in total 58 combinations were tested. HDGEBA epoxies showed very low colour after UV radiation testing compared to regular epoxies and they yellowed only twice as much as polyurethanes. Dry-hard time was 13 hours on average. Development of hardness was slower than of the aromatic epoxy resin, diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), but reached the same level in best cases after 2 weeks. Additionally, four epoxy-amine combinations were analysed with ssNMR, DMA and TGA methods. In NMR there was no significant change in spectra between samples of 1 and 14 days of curing. It was also noticed that curing can be observed qualitatively from a chemical shift in 60 ppm frequency. According to DMA testing the glass-transition temperature ( $T_g$ ) will rise approximately 20 °C between curing of 1 and 14 days and there is a substantial dependence between the (post) curing temperature and the  $T_g$  and degree of cure of the epoxy. TGA analysis showed that the profile of the thermal decomposition of epoxies differs little between samples of 1 and 14 days of curing. Aromatic molecular structures raise the temperature of decomposition and the amount of thermally stable ash.

---

**Keywords** HDGEBA, Cycloaliphatic Epoxy

---

## Alkusanat

Huh huh, olipahan homma. Puoli vuotta diplomityön kirjoittelua on ollut haastavaa, mutta enimmäkseen kuitenkin rentoa ja antoisaa koostuen umpikujista, pään raapimisesta ja hienoista onnistumisen tunteista niin pipettien äärellä kuin Scifinderin artikkelilistauksia selatessa. Alkuun hieman epävarma aiheen rajausta sai terävät piirteet loppua kohden, ja numeroita murskaamalla saatiin aikaiseksi laadukasta, vaikkakaan ei välttämättä 100 % kaupallistettavaa, tietoa epoksien sielunelämästä. Opinnäytetyönä diplomityö on antanut varmuutta omaan akateemiseen pätevyYTEEN ja valmistanut oivallisesti astumiseen elinkeinoelämän palvelukseen.

Kiitosta haluaisin jakaa niin työnantajan kuin koulunkin suuntaan. Teknos Oy, merkittävä suomalainen maalinkehittäjä ja -valmistaja, antoi hyvät puitteet diplomityön työstämiselle Helsingin Pitäjänmäellä, ja tuotekehityslaboratorion henkilöstö auttoi ja neuvoi mutkattomasti käytännön asioissa - mahtavaa porukkaa. Laboratoriopäällikkö Kurt Blomqvist toimi valvojana Teknoksen puolelta ja piti huolta siitä, että diplomityön valmistuessa työn tieteellinen arvo hyödynnettäisiin parhaalla mahdollisella tavalla. Andrei Mukkonen ohjasi työntekoa skarpilla otteella ja antoi nopeasti vastaukset polttaviin kysymyksiin. Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulun Biotekniikan ja kemian tekniikan laitoksen professori Jukka Seppälä (valvoja) ja Pirjo Pietikäinen (ohjaaja) antoivat kullannarvoista palautetta työstä, mikä auttoi sen takomisessa lopulliseen muotoonsa. Kiitoksensa ansaitsevat myös Arto Salminen ja Steven Spoljaric, jotka avustivat NMR-, DMA- ja TGA-tulosten tuottamisessa yliopiston laitteistoilla.

Seuraavilla sivuilla tarjoillaan kattava katsaus huoneenlämpötilassa kovetettavien epoksien kemiaan. Uskon sen edustavan hyvin teknologian nykytilaa ja tarjoavan hyödyllisen tietolähteen niin Teknoksella kuin muidenkin alan kotimaisten toimijoiden hyppysissä. Täytyy myöntää, että osa tuloksista onnistui yllättämään allekirjoittaneenkin.

Espoossa 26.8.2015

Niklas Ilkka

# Sisällysluettelo

1 Johdanto .....	1
TEORIAOSA	
2 Epoksien kemia .....	3
2.1 Epoksiryhmän reaktiot ja kinetiikka .....	3
2.2 Epoksien käyttö sideaineena .....	8
2.2.1 Hartsit .....	9
2.2.2 Kovettimet .....	11
2.2.3 Kiihdyttimet .....	16
2.2.4 Reaktiiviset ohennusaineet .....	17
2.2.5 Muut lisäaineet .....	18
3 Alifaattiset epoksit .....	20
4 Karakterisointi .....	22
4.1 Rakenteen analysointi .....	22
4.2 Muut menetelmät .....	23
KOKEELLINEN OSA	
5 Materiaalit ja menetelmät .....	24
6 Tulokset .....	32
7 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset .....	42
8 Yhteenveto .....	46
9 Lähdeluettelo .....	47

## Liitteet:

LIITE 1	Hartsien ja kovettimien rakenteita
LIITE 2	Tulokset
LIITE 3	Spektrejä ja kuvaajia
LIITE 4	Käyttöturvallisuustiedotteita

## Lyhennekuuettelo

BPA	Bisfenoli A, <i>bisphenol A</i>
DGEHHA	heksahydroftaalihapon diglysidyylietteri, <i>diglycidyl ester of hexahydrophthalic acid</i>
DGEBA	Bisfenoli A:n diglysidyylietteri, <i>diglycidyl ether of bisphenol A</i>
DMA	Dynaamismekaaninen analyysi, <i>dynamic mechanical analysis</i>
DSC	differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria, <i>differential scanning calorimetry</i>
E'	varastomoduuli, MPa
E''	häviömoduuli, MPa
ECC	3,4-epoksisykloheksyyliimetyyli-3,4-epoksisykloheksaanikarboksy- laatti, <i>3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexane carboxylate</i>
HDGEBA	Hydrattu bisfenoli A:n diglysidyylietteri, <i>hydrogenated diglycidyl ether of bisphenol A</i>
ssNMR	Kiinteän tilan ydinmagneettinen resonanssispektroskopia, <i>solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>
T <sub>g</sub>	Lasiirtymälämpötila, <i>glass-transition temperature</i>
TGA	Termogravimetrinen analyysi, <i>thermogravimetric analysis</i>
TGETMP	Trimetyolipropaanin triglysidyylietteri, <i>triglycidyl ether of trimethylolpropane</i>

# 1 Johdanto

Epoksit ovat kertamuoveja, jotka muodostuvat hartsin, kovettimen ja lisäaineiden seoksen kovettuessa. Vuonna 2012 epoksihartseja tuotettiin maailmanlaajuisesti 2,95 miljoonaa tonnia [1], josta suurin osa, 43 %, käytettiin pinnoitteisiin [2]. Epoksien historia alkaa 1930-luvulta, kun vuonna 1934 I.G.Farbenindustrie AG teki patentin useista kovetetuista epokseista [3]. Kaupallisen merkityksen epoksille toivat sveitsiläinen Pierre Castan ja yhdysvaltalainen Sylvan Greenlee toisistaan riippumatta. 1936 Castan valmisti kovetettua epoksia bisfenoli A:sta ja epiklorohydrinistä kovettimenaan ftaalianhydridi, mutta hammaslääketieteen paikka-aineeksi tarkoitettu tuote ei kuitenkaan menestynyt kaupallisesti. Ciba AG lisensoi Castanin patentit DeTrey Frères Co:lta ja esitteli vuonna 1946 Sveitsissä ensimmäiset epoksiliimat ja valuhartsit. Näihin aikoihin Greenlee onnistui valmistamaan korkean moolimassan hartseja, jotka tuotiin Yhdysvalloissa menestyksekkäästi markkinoille pinnoitusaineina.

70 vuodessa epoksien tärkeimmät käyttökohteet ovat muuttuneet hyvin vähän. Korkean moolimassan epoksihartseja käytetään pääosin jauhemaaleina pinnoittamiseen, kun taas kaksikomponenttisiä nestemäisiä epokseja käytetään liimoissa; suojaavissa, koristeellisissa, meriteknologian ja autoteollisuuden pinnoitteissa; kemikaalisäiliöiden sisäpintojen pinnoitteissa; tölkkien ja jousien pinnoitteissa; kemiallisessa ankkuroinnissa, halkeamien injektoinnissa, laasteissa, betoniraudoituksissa, pohjamaalauksessa ja pohjakyllästeissä; telattavissa ja itsetasoituissa lattioissa; kappalevalussa; komposiiteissa, laminaateissa ja kuitujen käsittelyssä; sekä elektroniikkapiirien suojauksessa ja kapseloinnissa [4, 5, 6]. Käyttökohteiden monipuolisuus on epoksien vahvuuden, sitkeyden, adheesion, sähköneristävyyden, kemiallisen kestävyys ja vähäisen kutistuvuuden ansiota. Muuttuvan lainsäädännön, ympäristönsuojelun ja työhygienian korostuminen sekä tieteen instrumenttien kehittyminen ovat ajaneet teollisuuden kohonneiden vaatimusten rinnalla epoksitekniologiaa eteenpäin, ja epoksirenkään reaktiivisuuden ansiosta erilaisia kovetusratkaisuja on kehitetty lukuisia. Kuitenkin kaupallisesti merkittävien epoksihartsien perusrakenne on

pysynyt lähes muuttumattomana, perustuen epiklorohydriinin ja bisfenoli A:n reaktioon kuten jo 1930-luvun patenteissa.

Tärkeimpiä pinnoituskohteita epoksille ovat teräs ja betoni, joissa niitä käytetään usein polyuretaanien kanssa. Teräspinnoitteissa epoksien etuna on lujuuden lisäksi hyvä tartunta ja korroosionkestävyys, joka johtuu edellisen lisäksi epoksikalvon erinomaisesta kosteudenkestosta. Polyesteriepokseja käytetään jauhemaaleina metallin pinnoittamiseen yli 90 °C lämpötiloissa. Epoksista voidaan valaa usean millimetrin paksuisia lujia veden- ja kemikaalikestäviä betonilattioita. Polyuretaanit eivät sovellu paksun kalvon, kuten lattian, valamiseen, mutta ohuena kerroksena epoksin päällä ne tuovat pinnoitteeseen paremman säänkeston (weathering) eli vähentävät kellastumista ja liituuntumista (chalking). Yksin käytettynä polyuretaani antaa teräkselle epoksia heikomman korroosiosuojan, mutta ei kellastu. Osa sen kovettimena käytetyistä isosyanaateista on luokiteltu monomeereina erittäin myrkyllisiksi ja polymeerisina kovettimina haitallisiksi.

Epoksien käyttöä eri kohteissa rajoittaa niiden huono säänkesto. Kellastuminen ja liituuntuminen johtuvat UV-säteilyn hajottavasta vaikutuksesta epoksin ja kovettimen muodostamaan kertamuoviin. 400...280 nm taajuudella auringon säteily yhdessä hapen kanssa aiheuttaa hartsin aromaattisen eetteriryhmän ja viereisten C-CH<sub>3</sub> -ryhmien foto-oksidation noin 3 µm syvyyteen saakka [7]. Muiden hajoamistuotteiden ohella syntyvät kiniinimetidit aiheuttavat kellastumisen. Kertamuovin hajotessa sen sitomat täyteaineet vapautuvat jääden epoksin pinnalle jauhemaiseksi aineeksi: tästä nimitys liituuntuminen. Korvaamalla epoksin aromaattiset rakenteet alifaattisilla tai sykloalifaattisilla rakenteilla voidaan foto-oksidatiota vähentää merkittävästi. Samalla kuitenkin epoksin ominaisuudet muuttuvat, ja kuivumisajan pidentyminen on havaittu keskeiseksi haasteeksi.

Diplomityössä perehdytään ensin epoksiryhmän rakenteeseen ja sen reaktioihin, erilaisiin hartseihin ja kovettimiin ja hydratusta bisfenoli A:n glysidyylietteristä (*hydrogenated diglycidyl ether of bisphenol A*, HDGEBA) saatavaan



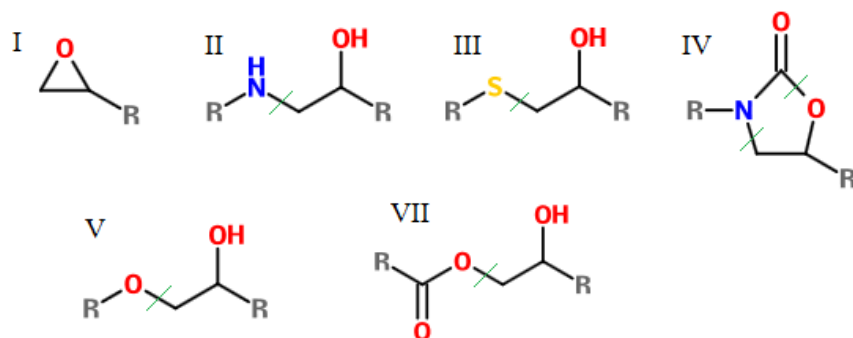
kirjallisuuteen. Kokeellisessa osiossa tarkastellaan ydinmagneettisen resonanssispektroskopian (*nuclear magnetic resonance spectroscopy*, NMR), dynaamismekaanisen analyysin (*dynamic mechanical analysis*, DMA) ja termogravimetrisen analyysin (*thermogravimetric analysis*, TGA) käyttöä epoksien kemiallisen profiilin muodostumisen seurannassa, ja lopulta syvennyttään 61:een eri hartsin ja kovettimen yhdistelmään, tavoitteena löytää ominaisuuksiltaan oivallinen alifaattinen sideaine kaupallistettavalle epoksimaalille. Tässä työssä käsitellään vain niitä hartsi-kovetin-systeemejä, jotka ovat huoneenlämpötilassa nestemäisiä, ja joiden kovettuminen tapahtuu ilman korotettua lämpötilaa. Esimerkiksi korkean moolimassan bisfenoli A - johdannaiset, kiteiset epoksihartsit, polyfunktionaaliset aromaattiset hartsit, halogenoidut hartsit, heterosykliset epoksihartsit, epoksi- ja glysidyyliesterit, epoksiakrylaatit ja -vinyylesterit, ja kovettimista disyaanidiamiinit, anhydritit, isosyanaatit, formaldehydit, merkaptaanit ja dihapot pääosin sivuutetaan. Erityishuomio on alifaattisissa epoksinnoiteratkaisuissa, ja sykloalifaattinen HDGEBA on kirjallisen ja kokeellisen tarkastelun keskipisteessä.

## KIRJALLISUUSOSA

### 2 Epoksien kemia

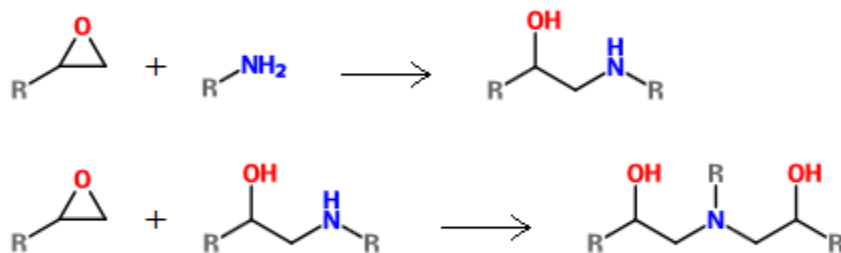
#### 2.1 Epoksiryhmän reaktiot ja kinetiikka

Epoksiryhmä eli oksiraani on kolmion muotoinen funktionaalinen ryhmä, joka koostuu happiatomista ja sekundaarisesta ja tertiäärisestä hiilestä. Rakenteen aiheuttama jännitys tekee oksiraanista erittäin reaktiivisen ja se voikin reagoida amiinihydroksidien, tiolien, metyyoliryhmien, karboksyylihappojen ja syanaattisekä isosyanaattiesterien kanssa [4]. Kuvan 1 reaktiot tapahtuvat additiolla, jolloin ainehäviötä ei synny.

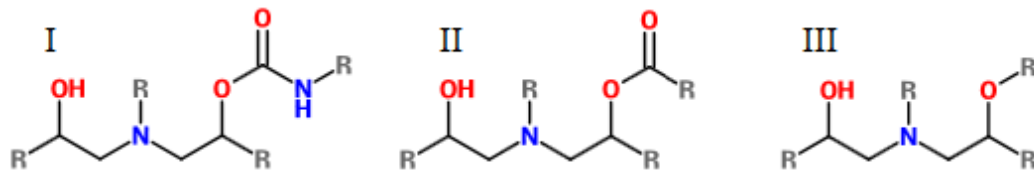


Kuva 1. Oksiraaniryhmän (I) reaktiotuotteita amiinihydroksidin (II), tiolin (III), isosyanaatin (IV), metyyolin (V) ja karboksyylihapon (VI) kanssa. Vihreä viiva erottaa lähtöaineiden atomit toisistaan.

Additio amiiniryhmän kanssa on oksiraanin tärkein reaktio. Kuvan 2 synteesissä sekundaarinen amiini reagoi kahden oksiraanin kanssa muodostaen epoksikemialle keskeisen rakenteen. Reaktiossa muodostuu hydroksyyliyhmiä, jotka ovat reaktiivisia metyyoleja, karboksyyliyhmiä ja isosyanaatteja kohtaan (kuva 3) [4]. Primäärysten amiinien tiedetään reagoivan paljon nopeammin kuin sekundaaristen. Jos epoksia on ylimäärä amiiniin nähden, on eetteröityminen oksiraanien ja sekundaaristen hydroksyyliyhmiä välillä käytännössä mahdollista [3].

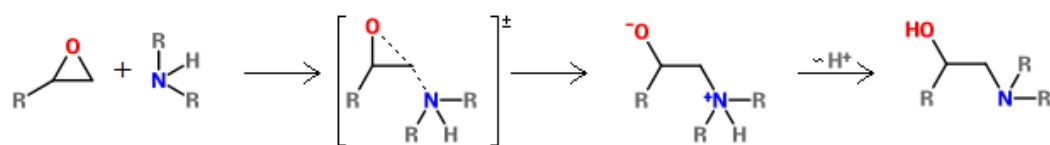


Kuva 2. Oksiraanin ja sekundaarisen amiinin reaktio.



Kuva 3. Epoksin hydroksyyli-ryhmän reaktiotuotteet isosyanaatin (I), karboksyylihapon (II) ja metyyolin (III) kanssa.

Epoksi-amiini-reaktio noudattaa  $S_N2$  tyyppi II:n reaktiomekanismia, kuten kuvassa 4. Nukleofiilinen typpi-atomia hyökkää epoksirenkaan sekundaariseen hiileen, ja kahtaisionin synnyttyä vety siirtyy happiatomille. Reaktiossa vedyn siirtyminen on nopea vaihe, joten reaktionopeus määräytyy epoksirenkaan avautumisen mukaan [8]. Reaktionopeuteen vaikuttavat molekyylin omat ja viereisten molekyylien tuottamat steeriset esteet. Ympäröivät nukleofiiliset ryhmät, erityisesti hydroksyyli- ja amiiniryhmät, lisäävät epoksin reaktiivisuutta nukleofiileja kohtaan ja alentavat reaktioherkkyttä elektrofiilisille kovettimille.



Kuva 4. Epoksi-amiini-reaktion mekanismi. Renkaan avautuminen on reaktionopeuden määräävä vaihe.

$S_N2$ -reaktiot noudattavat seuraavaa yksinkertaistettua reaktionopeusmallia:

$$r = k[RX][Nu^-] \quad (1)$$

missä

$r$  reaktionopeus

$k$  reaktionopeusvakio (1/s)

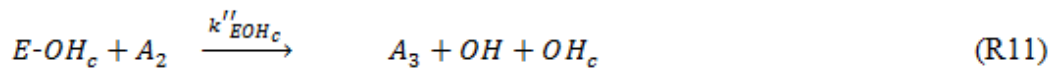
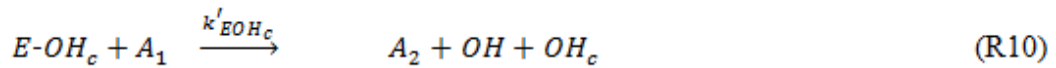
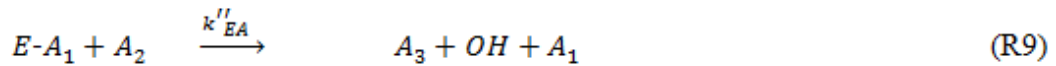
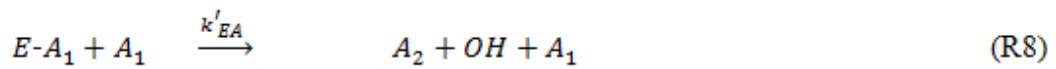
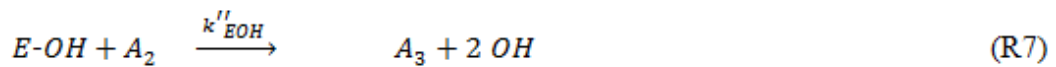
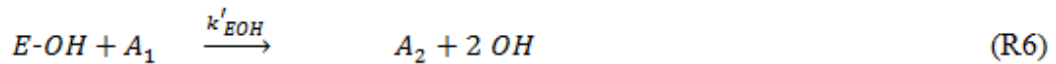
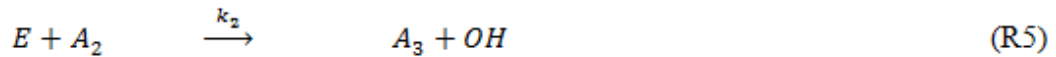
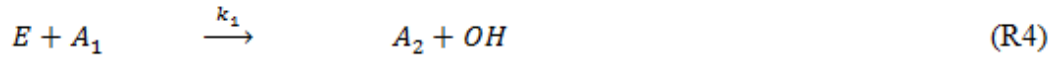
$[RX]$  substraatin pitoisuus (mol/l)

$[Nu^-]$  nukleofiilin pitoisuus (mol/l)

Tässä tapauksessa substraattina toimii oksiraanin sekundaarinen hiili ja nukleofiilina amiinin typpiatomi.

Oksiraanin ja epoksin kovettumisen eri reaktiot ovat kompleksisia eikä niiden mekanismeja ja kinetiikkaa täysin ymmärretä. Lisäksi teollisuudessa käytettyjen tuotteiden koostumusta ja pitoisuuksia ei usein tiedetä, jolloin reaktioyhtälöt voidaan muodostaa vain keskeisimmistä reaktioista. Hyödyllisempää onkin käyttää kokeellisia ja fenomenaalisia malleja, jotka perustuvat havaittaviin ominaisuuksien muutoksiin seoksessa. [8]

My-Phuong Pham [8] tunnisti epoksin alkoholikatalysoidun kovettumisen tärkeimmät reaktiot R1-R11 (kuva 5). Yhtälöissä E esittää oksiraania, OH ja OHc epoksin ja katalyytin hydroksyyli ryhmää, E-OH ja E-OHc epoksin sekä kiihdyttimen hydroksyyli ryhmän ja oksiraanin kompleksia, E-A oksiraanin ja amiinin kompleksia ja A1, A2 ja A3 primääristä, sekundaarista ja tertiääristä amiinia. Kolmessa ensimmäisessä yhtälössä muodostuu vetysidos oksiraanin happiatomiin: R1:ssä toisen hartsimolekyylin OH-ryhmän; R2:ssa kovettimen primäärisen amiinin; R3:ssa katalyytin OH-ryhmän kanssa. R4 kuvaa oksiraanin reaktiota primäärisen ja R5 sekundaarisen amiinin kanssa. R6 kuvaa primäärisen ja R7 sekundaarisen amiinin reaktiota hartsin OH-ryhmän ja oksiraanin muodostaman kompleksin kanssa. R8:ssa ja R9:ssä toinen amiini katalysoi oksiraanin reaktiota primäärisen ja sekundaarisen amiinin kanssa. R10 ja R11 vastaavat R6:ta ja R7:ä katalyytin OH-ryhmän muodostamalla kompleksilla.



Kuva 5. My-Phuong Phamin [8] määrittämät epoksin alkoholikatalysoidun kovettumisen tärkeimmät reaktiot R1-R11.

Näistä johdettiin kaava 2, joka kuvaa epoksiryhmien häviämisenopeutta reaktiossa. Kaavan on määrä ennustaa differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrialla (*differential scanning calorimetry*, DSC) mitattavaa empiiristä konversiokäyrää alkoholilla (metanoli) kiihdytetyssä reaktiossa. Mallin paikkansapitävyydestä alle 40 °C lämpötiloissa ei ole tietoa, eikä sen toistettavuus Phamin mukaan ole hyvä matalimmissa testatuissa lämpötiloissa. [8]

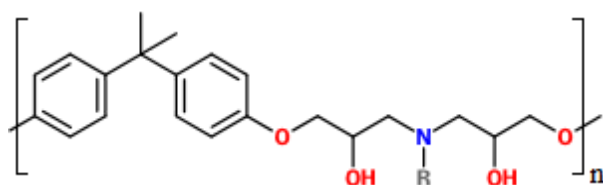
$$-\frac{d[E]}{dt} = k_{1EOH}[E][OH] - k_{-1EOH}[E-OH] + k_{1EA}[E][A_1] - k_{-1EA}[E-A_1] + k_{1EOH_c}[E][OH_c] - k_{-1EOH_c}[E-OH_c] + K_1[E][A_1] + k_2[E][A_2] \quad (2)$$

Kaava 3 on johdettu edellisestä, ja siinä x on epoksin konversio. DSC-analyysi ei sisällä tämän diplomityön laajuuteen, joten kinetiikan käsittelyyn ei syvennyttä tämän enempää.

$$x = 1 - [E]_t - [E-OH]_t - [E-OH_c]_t - [E-A_1]_t \quad (3)$$

## 2.2 Epoksien käyttö sideaineena

Yleisin epoksihartsi, bisfenoli A:n diglysidyylietteri (*diglycidyl ether of bisphenol A*, DGEBA), ja sopiva amiinikovetin muodostavat yhdessä kertamuovin verkkorakenteen (kuva 6), jolla on pinnoitusaineena erinomaiset ominaisuudet. Rungon eetterisidokset tuovat kemikaalinkestävyyttä ja hydroksyyli ryhmät aiheuttavat erinomaisen adheesion metalliin, lasiin, keramiikkaan, puuhun, tekstiiliin ja moniin muoveihin. Adheesio teräkseen tekee epokseista oivallisen ratkaisun korroosiosuojaukseen. Ilman ainehäviötä tapahtuva kovettuminen vähentää matriisin sisäisiä jännitteitä ja näin parantaa osaltaan adheesiota. Silloittuneen rakenteen ansiosta veden, kemikaalien ja liuottimien tunkeutuminen matriisiin on hidasta, ja stabiilit fenyyliryhmät tuovat polymeeriin sitkeyttä, jäykkyyttä ja lämmönkestävyyttä. Kovettimen valinnalla voidaan vaikuttaa kaikkiin ominaisuuksiin ja tehdä pinnoitteesta kova ja hauras tai joustava ja sitkeä. [4, 9]

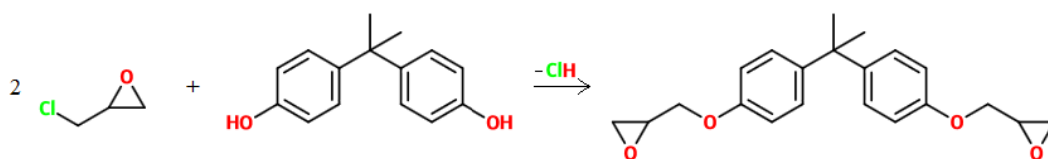


Kuva 6. Tyypillinen epoksi polymeerimatriisi, jossa hartsina on DGEBA ja kovettimena polyamiini.

Seuraavassa syvennytään epoksimuovin tärkeimpiin komponentteihin: hartsit, kovettimet, kiihdyttimet, liuottimet ja kiinteät lisäaineet.

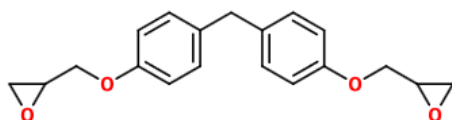
### 2.2.1 Hartsit

Yleisimmin käytetty epoksihartsi on bisfenoli A:n eli difenyyolipropaanin ja epiklorohydriinin kondensaatiotuote, jonka muodostuessa kuvan 7 synteesillä vapautuu vetykloridia. Useimmiten kaupallisessa DGEBA:ssa keskimääräinen reaktiivisuus on 1,9, tarkoittaen, että joka kymmenennessä molekyylissä on vain yksi epoksiryhmä. Hydroksyyli ryhmät estävät hartsin kiteytymisen ja nukleofiilisina ne parantavat reaktiivisuutta.



Kuva 7. DGEBA:n synteesi bisfenoli A:sta ja epiklorohydriinistä.

DGEBA on edullista, noin 2 \$/kg ja epoksissa sen adheesio sekä mekaaninen kestävyys ja kemikaalinkestävyys ovat erinomaiset. DGEBA on viskoottista, noin 11000...16000 cP (veden viskositeetti 20 °C:ssa on 1 cP), ja lähes kirkasta. Kaupalliset korkean kiintoainepitoisuuden nestemäiset hartsit ovat pääsääntöisesti DGEBA:n, bisfenoli F:n diglysidyylietterin (DGEBF) ja reaktiivisten ohennusaineiden (reactive diluents) seoksia. Bisfenoli F on bisfenoli A:n kaltainen yhdiste, jossa fenyyli ryhmiä yhdistää metyleeni -CH<sub>2</sub>- (kuva 8). Bisfenoli F:n etuna on DGEBF:n alhaisempi viskositeetti, 4000...6000 cP, kuin DGEBA:lla, jolloin nestemäisen hartsin pidempi ketjunpituus ilman luottimia on mahdollinen. Seoksessa DGEBA:n kanssa hartsit estävät toistensa kiteytymisen. Noin kaksinkertainen hinta DGEBA:an nähden rajoittaa käyttöä. [3]



Kuva 8. Bisfenoli F:n diglysidyylietteri (DGEBF).

Bisfenoli A voidaan hydrata ennen reaktiota epiklorohydriinin kanssa, jolloin saadaan sykloalifaattinen molekyyli HDGEBA. HDGEBA:lla on matalampi, noin 2000 cP, viskositeetti, alhaisempi reaktiivisuus, vaaleampi sävy sekä parempi säänkesto. Sitä voidaan käyttää reaktiivisena ohenteena tai hartsina sellaisenaan. Tätä yhdistettä käsitellään yksityiskohtaisemmin kappaleessa 3. [4, 5, 6]

Bisfenoli A (*bisphenol A*, BPA) voi homopolymeroitua kondensaatiolla muodostaen yksiköiden välille eetterisidoksen. Hidasta spontaania reaktiota voidaan katalysoida tertiäärisellä amiinilla. Käytetympi tapa pidentää ketjua on BPA:n, epiklorohydriinin ja natriumhydroksidin reaktio eli *taffy*-prosessi tai DGEBA:n ja BPA:n additioreaktio eli *advancement*-prosessi. Keskitason ja korkeamman moolimassan, 900...4000 g/mol, BPA-pohjaiset hartsit ovat kiinteitä huoneenlämpötilassa ja käyttö kaksikomponenttimaaleissa vaatii liuottimen. Niillä on erinomainen ominaisuusprofiili, mutta liuottimista aiheutuvien VOC-päästöjen (volatile organic compounds, haihtuvat orgaaniset yhdisteet) takia niiden käyttö on vähentynyt ja keskittyy nykyään jauhamaaleihin ja muihin kiinteän hartsin sovelluksiin. Erittäin korkean, 15000...50000 g/mol, moolimassan BPA-hartseja voidaan käyttää lakkoina ilman silloitusta. [4]

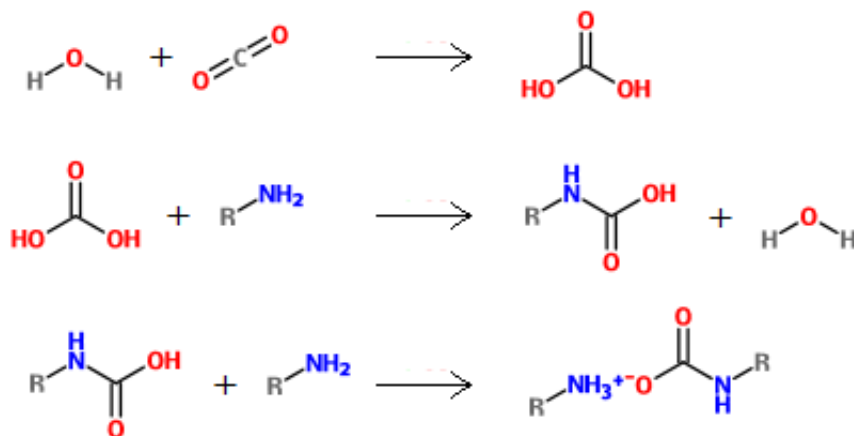
Vesipohjaiset epoksihartsit ovat edellämainittujen hartsien vesidispersioita tai -emulsioita. Niitä voidaan käyttää useissa nestemäisten ja kiinteiden hartsien käyttökohteissa, myös alhaisissa lämpötiloissa, kun käyttö muuten vaatisi orgaanisia liuottimia. Vesipohjaisuus on eduksi erityisesti betonikohteissa, joissa tarttuvuus alustaan on hyvä pinnan laadun vaihteluista ja kosteudesta huolimatta [9]. Epoksipolyakrylaateissa on sekä epoksin että polyakrylaatin reaktiivisia ryhmiä. Ne kovettuvat jo alle 10 °C lämpötiloissa, ja niillä on DGEBA:a alhaisempi viskositeetti ja erinomainen adheesio. [4, 5, 6]

Edellämainittujen lisäksi voidaan valmistaa hyvin monenlaisia epoksihartseja epoksiryhmän additiolla. Esimerkkeinä todettakoon hyvin joustavat polyglykoliepoksihartsit, matalaviskootiset kardanolipohjaiset epoksit, palonkestävät bromatut epoksit ja kemikaalinkestävät kivihiilitervaepoksit.



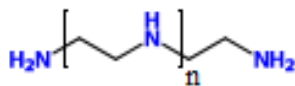
### 2.2.2 Kovettimet

Kovettimet eli silloitusaineet muodostavat lopullisen kertamuovin verkkorakenteen. Ympäristön lämpötiloissa eli noin 0...30 °C:n alueella (ambient cure) kovettuvat epoksit ovat tyypillisesti kaksikomponenttisia polyamiineja. Kemiallinen reaktio hartsin ja kovettimen välillä alkaa välittömästi sekoittumisesta. Pienimolekyyliset ja huonosti hartsiin liukenevat amiinit ovat herkkiä reagoimaan hiilidioksidin kanssa, jolloin syntyy ilmankosteuden katalysoimana karbamaattia (kuva 9). Tämä samentumisilmiö (blushing) voi saada kovettuneen epoksin pinnan tuntumaan tahmealta tai näyttämään samealta.



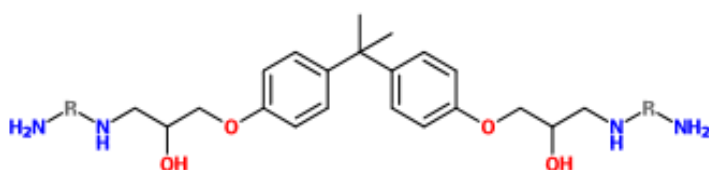
Kuva 9. Karbamaatin muodostuminen amiineilla. Vesi muodostaa hiilidioksidin kanssa hiilihappoa, joka reagoi amiinin kanssa karbamihappoa. Karbamihappo luovuttaa toiselle amiinille vetyionin ja tuotteena syntyy karbamaatti.

Alkyleeniamiinit ovat yksinkertaisimpia silloitusaineita. Niissä lineaarinen runko koostuu hiili- ja typpiatomeista ja päissä on amiiniryhmät (kuva 10). Alkyleeniamiinit reagoivat nopeasti huoneenlämpötilassa ja antavat epoksille korkean silloitusasteen, lyhyen käyttöajan (potlife) ja hyvät mekaaniset ominaisuudet ja erinomaisen kemikaalikestävyyden. Epoksi on kovettimen lyhyemmillä ketjunpituuksilla hauras ja altis samentumisilmiölle. [4, 5, 6]



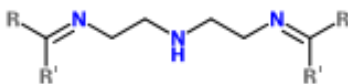
Kuva 10. Alkyleeniamiinien rakenne.

Lyhytketjuisten alkyleeniamiinien herkkä haihtuvuus, syövyttävyyys sekä samentumisilmiö voidaan minimoida adduktoinnilla. Adduktoinnissa (kuva 11) amiinin annetaan reagoida hartsimolekyylien kanssa suhteessa 1...2:1, jolloin syntyy reaktiivinen korkeamman moolimassan esipolymeeri. Samentuminen ja haihtuminen vähenevät suurempien molekyylien seurauksena ja sekoittaminen helpottuu hartsin ja adduktin seossuhteiden lähestyessä 1:1-suhdetta. Adduktointi lyhentää käyttöaikaa, mutta ei vaikuta suuresti kovuuskehitykseen, silloitusasteeseen tai epoksin haurauteen. Alkyleeniamiinien lisäksi muun muassa amidoamiineja ja polyamideja voidaan adduktoida. [4, 5, 6]



Kuva 11. Amiiniadduktin rakenne.

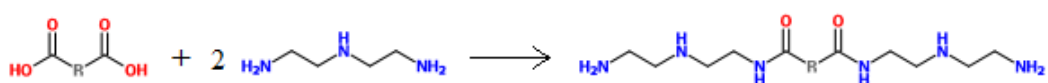
Ketimiinikovettimessa alkyleeniamiini on reagoinut kondensaatiolla kahden ketonin kanssa (kuva 12). Hydrolyysi tapahtuu kosteuden vaikutuksesta, jolloin ketoniyhdiste haihtuu ja amiini pystyy reagoimaan hartsin kanssa. Epoksin ominaisuudet ovat kuten alkyleeniamiineilla, mutta käyttöaika on pidempi ja kovettumisnopeus riippuu ilmankosteudesta. [4, 5, 6]



Kuva 12. Ketimiinien rakenne.

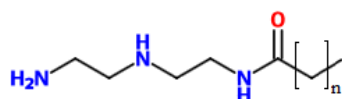
Polyamiaa syntyy muun muassa kahdenarvoisen karboksyylihapon tai happokloridin ja kahden alkyleeniamiinin kondensaatioreaktiossa (kuva 13). Erinomaisten ominaisuuksiensa ansiosta polyamidikovettimet ovat suosittuja ja

kattavat noin kolmasosan amiinikovettimien kulutuksesta. Ne antavat epoksille erinomaisen korroosion- ja vedenkestävyyden, joustavuuden, iskunkestävyyden ja adheesion sekä seokselle pitkän käyttöajan. Kovettumisreaktion nopeus on samaa luokkaa kuin samankokoisilla alkyleeniamiineilla ja kemikaalinkestävyys on kohtalainen. Polyamidin ketjunpituutta muuntelemalla voidaan muokata epoksin joustavuutta. Korkea viskositeetti edellyttää usein liuottimien käyttöä tai kovettamislämpötilan korottamista, ja tumma sävy rajoittaa osaltaan käyttöä pinnoitteissa. [4, 5, 6]



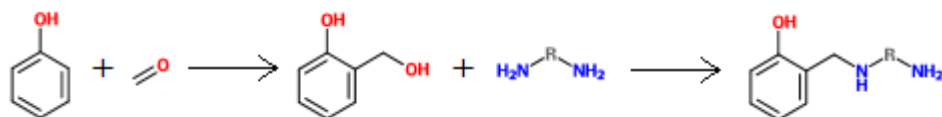
Kuva 13. Polyamidin synteesi.

Amidoamiini muodostuu alkyleeniamiinin ja monofunktionaalisen rasvahapon kondensaatioreaktiossa (kuva 14). Hydrofobinen osa antaa erinomaisen vedenkestävyyden ja mahdollistaa kovettumisen veden alla sekä alentaa seoksen viskositeettia. Adheesio betoniin on parhaimmillaan erinomainen. Käyttöaika ja kovettumisnopeus vaihtelevat rakenteen mukaan. Amidoamiinit ovat sävyltään tummia. [4, 5, 6]



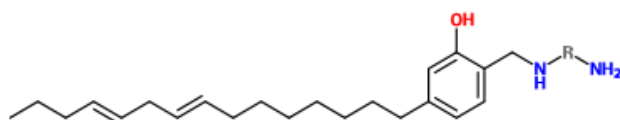
Kuva 14. Amidoamiinien rakenne.

Mannich-emäs on amiinin ja metylolifenolin reaktiotuote ja syntyy kuvan 15 reaktion mukaisesti. Se on erittäin reaktiivinen silloitusaine ja mahdollistaa epoksin kovettamisen myös märissä ja kylmissä, jopa  $-1 \dots -2$  °C, olosuhteissa. Adheesio sekä veden- ja kemikaalinkestävyys ovat erinomaiset, mutta ilman pehmentimiä syntynyt kalvo on hauras. Aromaattinen rengas lisää kellastumistaipumusta ulkokohteissa. Nykyaikaisissa kovettimissa ei käytännössä ole jäännösfenolia. [4, 5, 6]



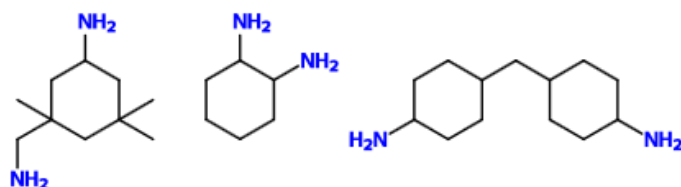
Kuva 15. Mannich-emäksen synteesi. Fenolin ja formaldehydin reaktiotuote metylolifenoli reagoi edelleen amiinin kanssa ja muodostaa tehokkaan kovettimen.

Fenalkamiinikovettimet ovat tummia Mannich-emäksiä ja ne kovettuvat nopeasti alhaisissa ja kosteissa olosuhteissa. Veden- ja kemikaalinkestävyys ovat hyvät. Fenalkamiinit valmistetaan tisaamalla cashewpähkinän kuorinestettä, josta saatavat anakardihapot muokataan kardanoliksi. Kuvassa 16 esitetty kovettimen rakenne muodostuu kardanolin reagoidessa polyamiinin kanssa. [10, 11]



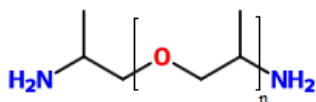
Kuva 16. Esimerkki fenalkamiinikovettimen rakenteesta.

Sykloalifaattisissa amiinikovettimissa on vain tyydyttyneitä sidoksia (kuva 17). Suositun kovetintyyppin etuna on matala viskositeetti, hyvä reaktiivisuus ja adheesio sekä erinomainen mekaaninen ja kemiallinen kestävyys. Myös lämmönkestävyys on erinomainen. Aromaattisia amiineja voidaan kutsua myös aryylamiineiksi, jos amiiniryhmät eivät ole suoraan sitoutuneet aromaattiseen renkaaseen. [4, 5, 6]



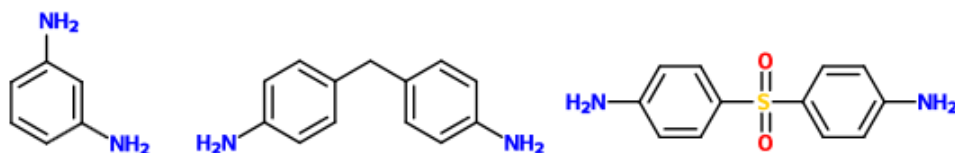
Kuva 17. Erilaisia sykloalifaattisia amiineja. Vasemmalta oikealle: isoforonidiamiini, diaminosykloheksaani, 4,4-bispara-aminosykloheksyylimetaani.

Polyglykoliämiinit eli polyeetteriämiinit eli polyoksyalkyleeniämiinit ovat ämiinikovettimia, joissa on eetterisidos (kuva 18). Ne ovat vesiliukoisia ja tuovat epoksiin joustavuutta, toisaalta antaen epoksille huonon vedenkestävyyden. Polyeetteriämiinit reagoivat hitaasti alle 20 °C lämpötiloissa ja niitä käytetään usein muiden ämiinien kanssa. [4, 5, 6]



Kuva 18. Polyeetteriämiineille tyypillinen rakenne.

Aromaattisilla ämiineilla, kuten kuvassa 19, fenyyliryhmät lisäävät epoksiin jäykkyyttä ja parantavat huomattavasti lämmön- ja kemikaalikestävyyttä sekä mekaanisia ominaisuuksia verrattuna vastaaviin alifaattisiin ämiineihin. Kovettuminen vaatii useimmiten korotettua lämpötilaa, mutta modifioituja kovettimia on käytetty onnistuneesti jopa kylmissä lämpötiloissa. Aromaattisuus lisää kellastumista ulkokohteissa. [4, 5, 6]

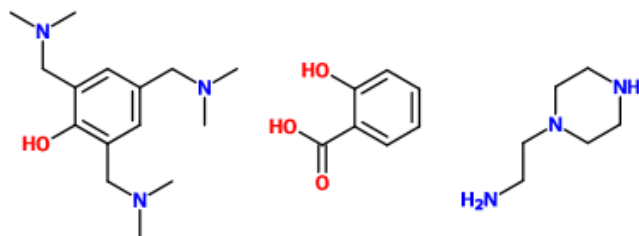


Kuva 19. Aromaattisia ämiineja: metafenyylidiämiini, 4,4-metyylidianiiliini, diäminodifenyyliisulfoni.

Vesipohjaiset kovettimet ovat liuenneita ämiiniaddukteja. Ne ovat kaupallisina tuotteina suhteellisen uusia, tavoitteena helppo käsiteltävyys ilman orgaanisia liuottimia. Kovettimet ovat usein tummia ja viskoottisia ja niiden ominaisuusprofiilit riippuvat käytetystä kovetintyyppistä. Kutistuvuus kuivumisessa voi olla erittäin vähäistä. Vesipohjaiset kovettimet ehkäisevät osmoottisten rakkuloiden muodostumista. [4, 5, 6, 9, 12]

### 2.2.3 Kiihdyttimet

Tärkeimpiä lisäaineena käytettyjä kiihdyttimiä epoksi-amiini-reaktiolle ovat tertiääriset amiinit, kuten tris-(dimetyyliaminometyyli)fenoli, ja alkoholeista fenolit, aroyylialkoholit ja moniarvoiset alkoholit (kuva 20). Monet alkoholeista toimivat myös liuottimina, kuten bentsyylialkoholi. Edellämainittujen lisäksi epoksien kiihdyttiminä käytetään imidatsoleja, korvattuja ureoita, kvaternäärisiä fosforisuoloja ja booritrifluoridin suoloja. Näitä kaikkia käytetään korotetun lämpötilan reaktioissa, eikä niitä käsitellä tässä enempää.



Kuva 20. Yleisiä epoksi-amiini-reaktion kiihdyttimiä. 2,4,6-tris(dimetyyliamino-metyyli)fenoli, salisyylihappo ja aminoetyylipiperatsiini.

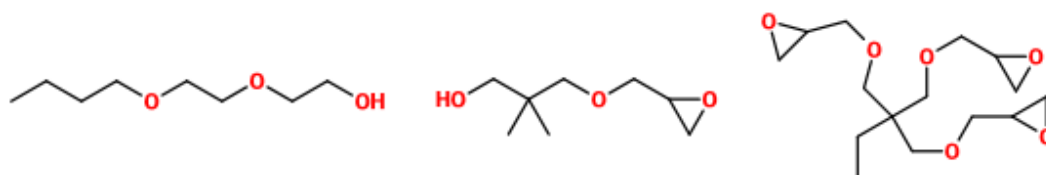
Tertiääriset amiinit ovat Lewis-emäksiä ja niiden vapaa elektronipari lisää oksiraanin sekundaarisen hiilen positiivista varausta, mikä alentaa reaktion aktivointienergiaa ja edesauttaa renkaan avautumista. Tertiääriset amiinit katalysoivat myös hartsin homopolymeroitumista kahtaisionin kautta anioinisella mekanismilla [3]. Typen steerinen esteisyys vaikuttaa suoraan sen katalysointikykyyn mainituissa reaktioissa. Alkoholeilla hydroksyyliyhdyntymän vety sitoutuu oksiraanin happeen, jolloin primäärinen tai sekundaarinen amiini voi hyökätä oksiraanin sekundaariseen hiileen tehokkaammin. On huomattava, että sekä hydroksyyliyhdyntymä että tertiäärisiä amiineja syntyy kovettumisreaktion edetessä. Kovettimen primäärisillä ja sekundaarisilla amiineilla on vastaava vaikutus kuin tertiäärisillä. Kiihdyttimen toiminta voi perustua myös sen aiheuttamaan eksotermiseen reaktioon, joka alentaa viskositeettia ja kiihdyttää kovettumista kohonneen lämpötilan kautta.

Hyvä kiihdyttimen valinta ja seossuhde voivat vaikuttaa positiivisesti käyttöaikaan ja nopeuttaa kuivumista ja kovuuden kehittymistä. Kuitenkin tarpeeton kiihdyttimen käyttö tai liiallinen annostelu voivat johtaa liian lyhyeen käyttöaikaan, epoksin eksotermiseen hajoamiseen ja luottimen syttymisvaaraan. Liiallinen kiihdyttimen määrä voi pidentää kuivumisaikoja, kun reaktiolle optimaalisen määrän ylittävä kiihdytin toimii seosta laimentavana tekijänä. Esimerkiksi glyserolilla (kolmenarvoinen alkoholi) kiihdytettynä epoksin kuivumisajat olivat pidempiä viiden kuin kolmen sadasosan pitoisuuksilla suhteessa hartsin ainemäärään Burtonin [13] tutkimuksessa. Kovettumisreaktion hidastamiselle ei ole sopivia inhibiittoreita. Käytettäessä nopeasti kovettuvia amiineja astia-aikaa pidennetään matalareaktiivisilla tai reagoimattomilla ohenteilla tai ester- tai ketoniliuottimilla [14]. Kiihdytintä lisätään 1...10 % hartsin tai kovettimen massasta riippuen siitä, kumpaan osaan se sekoitetaan.

#### **2.2.4 Reaktiiviset ohennusaineet**

Epoksihartsien korkea viskositeetti hankaloittaa komponenttien sekoittamista ja on merkittävin rajoittava tekijä täyteaineiden korkeimmalle mahdolliselle määrälle. Ksyleenin, butylikarbitolin ja bentsyylialkoholin kaltaisten orgaanisten liuottimien käyttöä vähennetään jatkuvasti lainsäädännön ja vesipohjaisten ratkaisujen kehittyessä. Haihtuvien liuottimien sijaan voidaan käyttää reaktiivisia ohennusaineita, jotka mono-, di- tai multifunktionaalisina epokseina reagoivat kovettimen kanssa ja jäävät osaksi polymeerimatriisia. Reaktiiviset ohennusaineet ovat pääosin dioleja, fenoleja tai glykoleja, jotka ovat reagoineet epiklorohydriinin kanssa. Ohennusaine voi olla myös epoksoitu kasviöljy, kuten alfaoleiiniepoksi. Reaktiivisten ohennusaineiden viskositeetti on välillä 1...200 cP verrattuna DGEBA:n yli 10000 cP viskositeettiin. Reaktiivisten ohennusaineiden haittapuolena on yleensä epoksin kemikaalin-, lämmön- ja mekaanisen kestävyysalennus. Esimerkiksi butyyli glysidyylietteri on tehokas ohennusaine, mutta se alentaa epoksin  $T_g$ :tä ja kemikaalin- ja luottimenkestävyyttä [3]. Trimetylolipropaanin triglysidyylietteri (*triglycidyl*

*ether of trimethylolpropane*, TGETMP) taas parantaa epoksin silloitustiheyttä ja kestävyysominaisuuksia, vaikka ohentamiseen sitä tarvitaankin suurempi pitoisuus. Steerisesti vapaat ohennusaineet voivat reagoida nopeasti kovettimien kanssa, jolloin kuivumis- ja kovettumiskäyttäytyminen voivat muuttua. Ohennusaineen valinnassa on siirrytty haihtuvista ja myrkyllisistä pienimolekyylisistä yhdisteistä kohti raskaampia, kuten 8...12 -hiilisten alkyylien glysidyylietterit ja neopentyyliglykolin glysidyylietteri (kuva 21).



Kuva 21. Liuottimena käytettävä butyylikarbitoli ja reaktiivisina liuottimina käytettävät neopentyyliglykolin glysidyylietteri ja trimetylolipropaanin triglysidyylietteri.

## 2.2.5 Muut lisäaineet

Epoksisysteemeissä lakkoja lukuunottamatta käytetään paljon täyteaineita, jopa 90 % painosta. Niillä voidaan muokata epoksin ominaisuuksia, lisätä tilavuutta ja painoa ja alentaa epoksin hintaa. Orgaaniset, epäorgaaniset, eri muotoiset ja kokoiset täyteainepartikkelit vähentävät kutistumista sideaineen kovettuessa ja ne voivat pidentää käyttöaika ja vähentää kovettumisen aiheuttamaa lämpenemistä. Täyteaineilla vähennetään sideaineen pitoisuutta ja niiden ominaislämpökapasiteetti ja lämmönjohtokyky ovat yleensä paremmat kuin sideaineella. Esimerkkejä ovat silika, kalsiumkarbonaatti ja metallijauheet. Korkea lämpökapasiteetti myös alentaa lämmönnousua lämpöshokkien aikana, ja alhaisen laajenemiskertoimen aineet vähentävät delaminaation ja murtumisen riskiä. Alumiinioksidi, savet ja sahanpuru ovat pienen lämpölaajenemiskertoimen täyteaineita. Metallijauheiden tapaisista täyteaineista on hyötyä metallin pinnoitteissa, joissa pinnoitteen laajeneminen on lähempänä alustan



laajenemiskerrointa. Epäorgaaniset mineraaliset täyteaineet ja sahanpuru lisäävät usein kulutuksenkestävyyttä ja helpottavat työstössä siistin reunan leikaamista. [3]

Täyteaineiden erityisryhmä ovat nanokomposiittitäytteet. Savijohdannaisilla nanopartikkeleilla ja hiilinanoputkilla voidaan parantaa epoksin lämmön- ja kemikaalinkestävyyttä ja mekaanisia ja sähköisiä ominaisuuksia huomattavasti. Korkea hinta rajoittaa niiden käyttöä. [3]

Sitkistysaineilla ja pehmentimillä voidaan vähentää epoksin haurautta ja iskunkestävyyttä ja toisaalta alentaa  $T_g$ :tä. Pitkäketjuiset hartsit ja kovettimet, kuten rasvahappo- ja elastomeerijohdannaiset, tuovat sopivassa suhteessa lisätynä matriisille joustavuutta [3]. Epoksi-polyesterihybridit, jotka ovat käytännössä epoksiaddukteja, ovat suosittu vaihtoehto joustavampiin jauhemaalipinnoitteisiin. Sitkistämiseen käytetään useimmiten kumeja, kuten poly(butadieeni-*co*-akrylonitrili):ä, jotka absorboivat ja jakavat iskun voiman laajemmalle alueelle matriisissa ja aiheuttavat mikrosäröytymistä murtumisen sijaan. Elastomeeri voi olla lisätynä partikkeleina tai reaktiivisessa muodossa, jolloin se muodostaa oman faasinsa kertamuovin sisään tai liittyy siihen kovalenttisin sidoksin. Paras sitkeys saavutetaan seostamalla erikokoisia 0,5...5  $\mu\text{m}$  partikkeleita yhdessä. Sitkeyden parantaminen ilman  $T_g$ :n alenemista voidaan tehdä seostamalla epoksiin kestumouveja, mutta näiden viskositeetti ja liukoisuus hartsiin tulee ottaa huomioon seostettaessa.

Pigmentit eli väriaineet lisätään epoksihartsiin pastoina tai dispergoidaan seokseen jauheina, ja niiden vaikutus adheesioon vaihtelee positiivisesta selvästi negatiiviseen [15]. Pigmenttien vaikutus kovuuteen ei ole merkittävä.

### 3 Alifaattiset epoksit

Ensimmäiset sykloalifaattiset epoksit tulivat markkinoille 1950-luvulla, valmistajinaan Union Carbide USA:ssa ja Ciba AG Euroopassa. 1960-luvulla Ciba markkinoi HDGEBA:a eli 2-[[4-[2-[4-(oksira-2-nyylimetoksi) sykloheksanyyli]propan-2-yl]sykloheksanoksi]metyyli]oksiraania ja muita sykloalifaattisia hartseja yleiskäyttöisinä ja säänkestävinä vaihtoehtoina DGEBA:lle, mutta korkea hinta on rajoittanut niiden käyttöä alusta alkaen [3]. Sykloheksaanin elektronegatiivisuus on matalampi kuin aromaattisella renkaalla, minkä johdosta HDGEBA reagoi DGEBA:a hitaammin nukleofilisten kovettimien, kuten amiinien, kanssa. HDGEBA:a käsittelevissä artikkeleissa (taulukko 1) kovetin on usein aromaattinen amiini tai happoanhydridi ja kovetuslämpötila 90...155 °C. Muutamassa artikkelissa HDGEBA:a on kovetettu huoneenlämpötilassa, mutta näissä tapauksissa epoksihartsin kanssa on käytetty huomattavaa määrää polysiloksaaneja. Valmistajat suosittelevat HDGEBA:a käytettäväksi välituotteena (intermediate) muille yhdisteille, reaktiiviseksi ohennusaineeksi DGEBA:a alhaisemman viskositeettinsa vuoksi ja myös sellaisenaan hartsina yhteensopivan kovettimen kanssa.

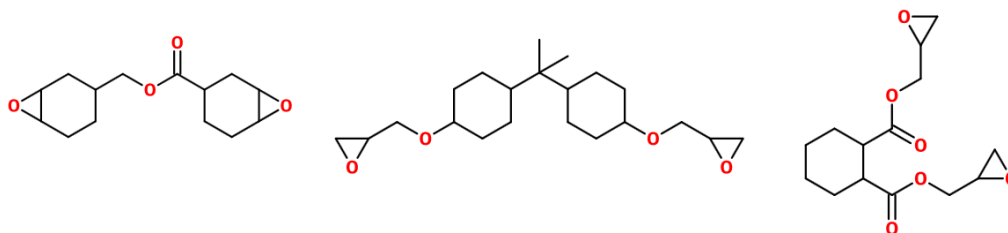
Taulukko 1. HDGEBA:n kokeellisia sovelluksia ja patentteja (P).

Sovellus	Kovetin	Kovetus-lämpötila (°C)	Lähde
LEDien kapselointi	Anhydridi	120...150	[16, 17]
Palonkestävä muovi	Aromaattinen amiini	155	[18]
Pinnoitteet siloksaanien kanssa (P)	Silaaniamiini	20	[19]
Magneettisten nanopartikkelien sideaine	Aromaattinen amiini	90...130	[20]
Epoksi-siloksaaniliima kivimonumentteille	Polyeetteriamiini	20	[21]
Säilykepurkkien pinnoitus (P)	TETA	90	[22]

Taulukko 1. (jatkuu)

Sovellus	Kovetin	Kovetus- lämpötila (°C)	Lähde
Säänkestävät pinnoitteet (P)	CHMD-adduktit	20	[23]
Osittain hydratut BPA-johdannaiset muovit (P)	TETA	90	[24]

Tärkeimmät alifaattiset epoksihartsit ovat 3,4-epoksisykloheksyyli-3,4-epoksisykloheksaanikarboksylaatti (*3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexane carboxylate*, ECC) ja heksahydroftaalihapon diglysidyylietteri (*diglycidyl ester of hexahydrophthalic acid*, DGEHHA) ja ne on esitetty kuvassa 22. ECC:tä käytetään autojen pinnoitteissa, suurjännite-eristeissä, UV-kovetettavissa pinnoitteissa ja etenkin (optisen) elektronikan kapseloinnissa [3]. Sen viskositeetti on 400 cP ja kovettuminen anhydridin tai dihapon kanssa tapahtuu lämpö- tai UV-aktivoitulla kationisella mekanismilla. Adheesio jopa öljyisiin pintoihin sekä lämmön- ja kemikaalinkestävyys ovat erinomaiset. DGEHHA:a käytetään samoissa sovelluksissa kuin ECC:tä, ja sen kestävyysominaisuudet ovat samaa tasoa [25]. DGEHHA:n viskositeetti on 800 cP ja sävyltään se on hieman tummempaa. Muitakin alifaattisia epoksihartseja on kehitetty, mutta suurin osa niistä on menestynyt kaupallisesti vain reaktiivisina ohennusaineina heikomman ominaisuusprofiilinsa takia.



Kuva 22. 3,4-epoksisykloheksyyli-3,4-epoksisykloheksaanikarboksylaatti, HDGEBA sekä heksahydroftaalihapon diglysidyylietteri.

## 4 Karakterisointi

### 4.1 Rakenteen analysointi

NMR, DMA ja TGA ovat yleisiä polymeerien analysointimenetelmiä. Diplomityön kokeellisessa osiossa NMR:ää käytettiin  $C^{13}$ -tilassa lähtöaineiden ja kovettuneen epoksin hiiliatomien määrittämiseen. NMR-ajosta saatavasta spektristä voidaan nähdä epoksiryhmien häviäminen ja hydroksyyli ryhmien sekä tertiääristen amiinien syntyminen, jos spektrin piikit osataan tunnistaa. Siirtymien tunnistamista varten on olemassa useita ennustavia ohjelmia, kuten ChemBioDraw. Kiinteiden epoksien tutkimiseen soveltuva kiinteän tilan NMR (ssNMR) antaa leveitä piikkejä eikä ole kvantitatiivinen, joten menetelmällä saatavat tulokset ovat lähinnä kvalitatiivisia.

DMA:ssa kiinteä näyte altistetaan sykliselle rasitukselle halutussa lämpötilaympäristössä. Tuloksista nähdään varasto- ja häviömoduulit  $E'$  ja  $E''$ ,  $T_g$  sekä  $\tan \delta$ , joka kertoo varasto- ja häviömoduulin suhteesta.  $T_g$  vaihtelee huomattavasti niin silloitusasteen, kovettamislämpötilan kuin jälkikovettumisenkin mukaan ja  $40\text{ °C}$  lämpötilassa kovetetun epoksin  $T_g$ :n voidaan odottaa olevan  $45\text{ °C}$  paikkeilla [26], kun taas  $100\text{ °C}$ :ssa kovetetulle epoksille  $T_g$  voi olla  $145\text{ °C}$  luokkaa epoksiryhmien konversion ollessa yli 0,97 [27]. DGEBA:sta ja 4,4'-metyylidianiliinista valmistetun epoksin  $T_g$  nousi  $160\text{ °C}$ :een jälkikovettamisella  $180\text{ °C}$ :ssa, vaikka konversio oli jo lähes täydellinen. Syyksi tähän arvellaan epoksin rakenteellisia, ei kemiallisia, muutoksia, kuten sisäisten jännitteiden vähenemistä. Samalla  $E''$ :n muutos  $T_g$ :ssä pienenee.  $T_g$  voi olla jopa  $234\text{ °C}$ , kuten 4-aminofenyylisulfonilla kovetetulla DGEBA:n epoksilla [28]. DMA:lla voidaan ajojen toistoilla määrittää 14 vrk näytteistä epoksille myös absoluuttiset  $T_g$ :t. Hartsin ja amiinin stoikiometrisella seossuhteella on myös vaikutusta  $T_g$ :hen siten, että 1:1 suhteella  $T_g$  on korkein, amiinin ylimäärällä hieman alempi ja hartsin ylimäärällä alhaisin [28].

TGA:ssa vaa'alle asetettu 1...30 mg näyte kuumennetaan haluttuun lämpötilaan typpiympäristössä, jolloin saadaan tietoa haihtuvista ainesosista, matriisin hajoamislämpötilasta ja termisesti pysyvämmistä yhdisteistä (tuhka). Polymeerien termisen hajoaminen tapahtuu tavallisesti 300...450 °C alueella, ja lisäaineettomilla epokseilla hajoamisen alkamislämpötilaan vaikuttavat käytetty hartsi ja kovetin [3]. Suurin vaikutus on rakenteen sisältämällä kemiallisilla sidoksilla, joiden heterogeenisyys leventää termisen hajoamisen lämpötila-alueita, kun sidokset hajoavat eri lämpötiloissa. Kiteisyys ja vetysidokset vastustavat termistä hajoamista ja myös tuhkakerroksen muodostuminen analyysin aikana leventää lämpötila-alueita toimiessaan lämmöltä eristävänä kerroksena [29]. Aromaattiset ryhmät ja rungon sekundaariset hiilet ovat kestävimpiä, kun taas alkoholiryhmät hajoavat ensimmäisinä [30].

## 4.2 Muut menetelmät

Ymmärtääkseen eri kokeiden antamien tulosten merkityksen on tunnettava mitattavien ominaisuuksien ilmeneminen käytännössä. Epoksinnoitteessa kalvon sisäiset kemialliset sidokset pitävät kalvon koossa (koheesio) ja sidosten tyyppi vaikuttaa luottimen-, kemikaalin-, happamuuden-, lämmön- ja vedenkestävyyteen. Tiheä verkkorakenne parantaa kalvon kemikaalikestävyyttä ja muita barrier-ominaisuuksia, tehden siitä samalla kovemman ja hauraamman. Kalvon pinnan kemiallinen rakenne liittyy tartuntaan eli adheesioon, joka yhdessä kestävyysominaisuuksien kanssa määrittää epoksin antaman korroosiosuojatason. Käytännön syistä kuivumisajan (cure rate) on oltava kohtuullinen ja viskositeetin sopiva sekoittamisen ja lisäaineistuksen takia. Nopea viskositeetin nousu lyhentää käyttöaikaa ja vaikuttaa applikointimenetelmän valintaan ja tehokkuuteen. Hartsin ja kovettimen alhainen viskositeetti mahdollistaa epoksille korkean lisäainepitoisuuden ja toisaalta mahdollistaa 100 % kiintoainepitoisuudet, mikä puolestaan vähentää luottimien tarvetta ja alentaa tuotteen VOC-päästöjä. Tässä työssä käyttöaika ja adheesio olivat toissijaisia ominaisuuksia, joista jälkimmäistä voidaan parantaa pohjapinnoitteella (ground coat). Kappaleessa 5 selostetaan

lyhyesti käyttöajan, kalvon kovuuden, kuivumisajan, aikaisen vesikeston, taivutuksen- ja iskunkestävyyden, adheesion ja UV-kestävyyden mittaamenetelmät. Jatkossa kuivumisella tarkoitetaan enintään 1 vrk kestänyttä reaktion etenemistä sekoitushetkestä laskien ja kovettumisella viitataan yli 1 vrk kestäneeseen kovettumiseen sekoitushetkestä laskien.

## KOKEELLINEN OSA

### 5 Materiaalit ja menetelmät

Käyttöaika (potlife) testattiin Tecam-metodilla (standardi ISO 9514) käyttäen Techne Gelation Timer FGT5 -laitetta, joka perustuu varrellisen karan hitaaseen sykliseen liikkeeseen vertikaalisuunnassa. Karan kiekkomainen pää on upotettu 200 ml:aan hartsi-kovetin-seosta. Geelipisteessään seos saavuttaa verkkorakenteen, jossa karan nousua vastustava voima saa karan irtomaan mittapäästä (kuva 23). Tällöin laite ilmoittaa kuluneen ajan.



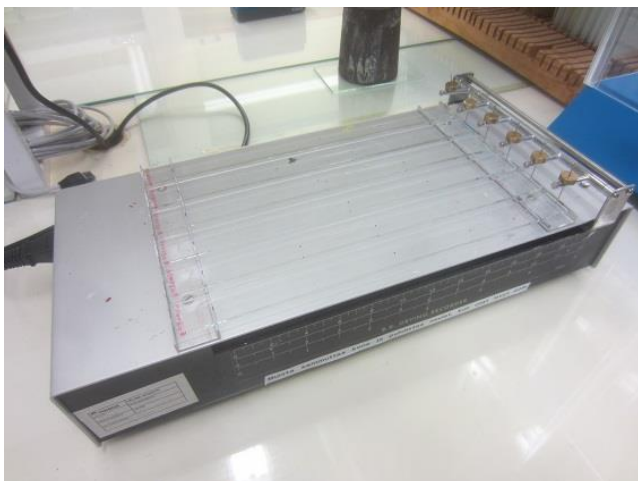
Kuva 23. Geelipisteen saavuttaneita epoksiäytteitä.

Kalvon kovuus mitattiin kuvan 24 BYK-Gardner pendulum hardness tester – heilurilla, jolla saadaan kalvolle sekuntimääräinen König-arvo (ISO 1522). Lasin kovuus on 250 s ja märkä kalvo useimmiten alle 10 s. König-kovuutta seurattiin 1, 2, 3, 7 ja 14 vrk välein ja mittaus tehtiin joka kerralla kahdesta kohdasta kalvoa. Tuloksista voidaan päätellä kalvon kovuuskehitys ja lopullinen kovuus. Lisäaineettomalle epoksille tyydyttävä kovuus 24 h kuivumisen jälkeen on vähintään 50 s.



Kuva 24. Kovuuden mittaus BYK-Gardner pendulum hardness tester –heilurilla.

Kuivumisaika määritettiin Beck-Koller-metodilla (ISO 9117) käyttäen B.K. Drying Recorder BK.3 –laitetta (kuva 25). Laitteen mittapää vetää metallipuikkoa lasilevyllä applikoitua maalikalvoa pitkin, jolloin mitta-ajan päätteeksi kalvon vaurioista voidaan tunnistaa kolme kuivumisen vaihetta: pölykuiva, kosketuskuiva ja kovakuiva.



Kuva 25. Kuivumisajan mittaus B.K. Drying Recorder BK.3 -laitteella.

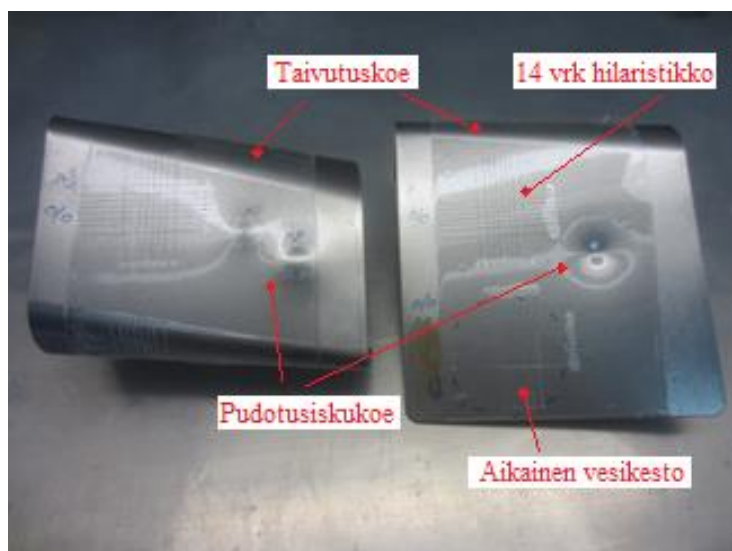
Aikaisen vesikeston testaamiseksi 7 vrk aikaisemmin applikoidulle kalvolle asetettiin vesikontakti 24 h ajaksi. 4 cm halkaisijaltaan oleva ala kalvosta peitettiin vesijohtovedellä täytetyllä petrimaljalla. Värin, kiillon ja kovuuden muutokset tarkastettiin heti vesirasituksen jälkeen, ja rasitettuun kohtaan tehtiin adheesiokoe 24 h vesialtistuksen jälkeen. Väri arvioitiin katsomalla kalvoa kohtisuoraan, kiilto arvioitiin heijastuksesta kallistamalla ja kovuus kirurginveitsellä ja kynnellä.

Kalvon tartuntaa eli adheesiota testattiin hilaristikkokokeella, jossa 5x5 ruudukko 3x3 mm:n kokoisia ruutuja viillettiin Elcometer 1535 Multifunction Scratch Tester -laitteella (ISO 2409). Kalvon vauriot ruudukon alueella tarkastettiin silmämääräisesti kevyen harjaamisen jälkeen sekä teipillä repäisemisen jälkeen. Arviointiasteikko on 0 - 5, missä 0 tarkoittaa 100 % ehjiä ruutuja ja arvolla 5 koko ruudukko on irronnut joko ennen harjausta, harjauksen aikana tai teipillä repäisemisen seurauksena. Mikäli koelaitteen tekemä viilto ei yltänyt epoksin läpi metalliin ja kalvon havaittiin kuitenkin irronneen alustasta, merkittiin tämä \*-symbolein mittaustuloksiin, esimerkiksi \*0\*.

Kalvon joustavuutta, murtumiskestävyyttä ja adheesiota mitattiin kartiotuurnalla ja pudotusiskukokeella (kuva 26). Koelevyjä taivutettiin Conical Mandrel Bend Test (Sheen Instruments Ltd) -laitteella (ISO 6860) ja murtumisen alkamiskohta arvioitiin asteikolla 0 - 5 (0 paras). Kalvon irrotessa koelevystä, toisin sanoen kun

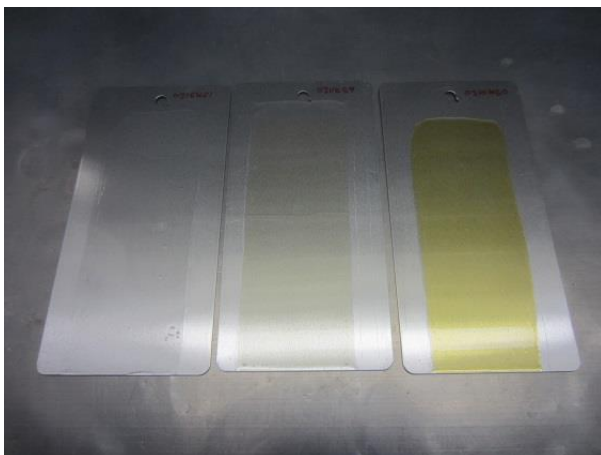


kalvo erkani murtumalinjan jälkeen ehjänä levyn pinnasta, tutkittiin kalvon taipuisuutta käsin kokeilemalla käyttäen subjektiivista arviointiasteikkoa 0 - 5. Koelevyille tehtiin myös pudotusiskukoe 20 cm korkeudesta 1 kg painolla (ISO 6272), jossa oli Ø 20 mm kuulapää. Pudotuskoe tehtiin kalvon puolelta ja vauriot arvioitiin asteikolla 0 - 5.



Kuva 26. Teräslevyille tehtiin vesikesto-, taivutus-, hilaristikko- ja pudotusiskukokeet.

UV-säteilyn vaikutusta kalvoon testattiin yhtäjaksoisella altistuksella  $0,83 \text{ W/m}^2$  -intensiteetin 340 nm UVA-säteilylle  $60^\circ\text{C}$  lämpötilassa (ISO 4892). Koestuslaite oli QUV/se Accelerated Weathering Tester. Koestettavat kalvot kovettuivat huoneenlämpötilassa vähintään 14 vrk ennen testin aloittamista. Kalvoista mitattiin sävyn ja kiillon muutokset 120 h välein. Sävymittarina käytettiin Konica Minolta Spektrofotometer CM-3600d -laitetta ja kiilto mitattiin  $60^\circ$  kulmassa BYK-Gardner micro-TRI-gloss -laitteella (ISO 2813). Testattuja levyjä on kuvassa 27.



Kuva 27. Näytteet K61, K59 ja K50, vastaavasti 480 h, 480 h ja 240 h UV-rasituksen jälkeen.

Käytetty seossuhde oli 1:0,95 EEW:AHEW. Epoksin ekvivalenttipaino (*epoxy equivalent weight*, EEW) ja amiinin ekvivalenttipaino (*amine hydrogen equivalent weight*, AHEW) ovat valmistajien tuotteilleen ilmoittamia arvoja g/eq, joiden suuruinen massa ainetta sisältää ekvivalentin verran epoksiryhmiä tai amiinisia vetyatomeja. Käytännössä on havaittu, että ekvivalenttia hieman pienempi määrä kovetinta vähentää kovettuneen epoksikalvon tahmeutta ilman muiden ominaisuuksien huononemista [14]. Seokset applikoitiin lakkoina, eli ilman lisäaineita, ellei toisin mainita, 120 µm kalvoraudalla koelevyille. Käytetyt koelevyt ja niihin liittyvät testit on esitetty taulukossa 2. Kuivumisaikamittaus suoritettiin vakiotilassa 23 °C ja 50 % suhteellisessa ilmankosteudessa, ja muut levyt kuivuivat vetokaapeissa, missä T = 21...23 °C ja suhteellinen ilmankosteus oli 15...27 %.

Taulukko 2. Pinnoitetut koelevyt sekä koeastia ja niihin liittyvät testit.

Levy/astia	Testit
152x102 mm kylmävalssattu teräslevy	kovuus, aikainen vesikesto, adheesio, taivutus
300x25 mm lasilevy	kuivumisaika
152x76 mm alumiinilevy	UV-rasitus: kiilto, sävy
75x70 mm sylinterimäinen teräsastia	käyttöaika

Eri valmistajien hartseja ja kovettimia testattiin ristiin, ja kaikille hartsi-kovetin-yhdistelmille annettiin oma K-alkuinen koodinsa (taulukot 3 ja 4). Esimerkiksi K12, K26, K30 ja K55 - K60 ovat samalla kovettimella tehtyjä seoksia.

Taulukko 3. Kokeellisessa osiossa käytetyt hartsit. H4 puuttuu, koska hartsia ei saatu testattavaksi. H8 sekoittui huonosti kovettimiin eikä sitä siksi pystytty testaamaan.

Koodi	Hartsi
H1	DGEBA, Aromaattinen epoksihartsi
H2	HDGEBA, Sykloalifaattinen epoksihartsi
H3	TGETMP, Reaktiivinen ohennusaine
H5	Polyuretaanihartsi, referenssi
H6	1-komponenttinen alkydilakka, referenssi
H7	Epoksoitu akryylihartsi
H9	80 % aromaattisen epoksihartsin ja 20 % siloksaaniepoksihartsin seos
H10	Akryylipolyoli, referenssi

Taulukko 4. Kokeellisessa osiossa käytetyt kovettimet. K-alkuinen koodi yksilöi hartsi-kovetin-yhdistelmät. Yhdistelmät K16, K32 ja K40 puuttuvat, koska raaka-aineita ei saatu hankittua testattavaksi. K51 ja K52 puuttuvat johtuen huonosta yhteensopivuudesta hartsin H8 kanssa.

Hartsi	Koodi	Kovetin
H1	K1	Aromaattinen diamiini
	K2	Aromaattinen diamiini
	K3	Alifaattinen adduktoitu diamiini
	K4	Sykloalifaattinen diamiini
	K5	Alifaattinen diamiini
	K6	Alifaattinen polyamiini
	K7	Sykloalifaattinen amiini
	K8	Sykloalifaattinen amiini

Taulukko 4. (jatkuu)

Harts	Koodi	Kovetin
H1	K9	Alifaattinen adduktoitu diamiini
	K10	Polysykloalifaattinen adduktoitu diamiini
	K11	Polysykloalifaattinen diamiini
	K12	Alifaattinen adduktoitu polyamiini
	K13	Sykloalifaattinen amiini
	K14	Vesiohenteinen adduktoitu amiini
	K15	Sykloalifaattinen amiini
	K17	Sykloalifaattinen diamiini
	K18	Sykloalifaattinen diamiini
	K19	Disykloalifaattinen diamiini
	K20	Akryyliamiini
	K21	Sykloalifaattinen diamiini
H2	K22	Alifaattinen diamiini
	K23	Sykloalifaattinen amiini
	K24	Sykloalifaattinen amiini
	K25	Polysykloalifaattinen diamiini
	K26	Alifaattinen adduktoitu polyamiini
	K27	Sykloalifaattinen amiini
	K28	Vesipohjainen adduktoitu amiini
	K29	Sykloalifaattinen diamiini
	K35	Aromaattinen diamiini
	K36	Alifaattinen adduktoitu diamiini
	K37	Alifaattinen polyamiini
	K38	Alifaattinen adduktoitu diamiini
	K39	Polysykloalifaattinen adduktoitu diamiini
	K41	Sykloalifaattinen diamiini
	K42	Sykloalifaattinen diamiini
H3	K30	Alifaattinen adduktoitu polyamiini
	K31	Polysykloalifaattinen diamiini

Taulukko 4. (jatkuu)

Hartsit	Koodi	Kovetin
H3	K43	Sykloalifaattinen diamiini
	K44	Sykloalifaattinen diamiini
	K45	Sykloalifaattinen diamiini
	K46	Alifaattinen diamiini
	K47	Aromaattinen diamiini
	K48	Alifaattinen adduktoitu diamiini
	K49	Alifaattinen adduktoitu diamiini
	K50	Polysykloalifaattinen adduktoitu diamiini
H5	K33	Alifaattinen di-isosyanaatti
H7	K34	Akrylidiamiini
H9	K53	Sykloalifaattinen amiini
	K54	Alifaattinen adduktoitu diamiini
H10	K61	Alifaattinen polyisosyanaatti
H2	K55	Alifaattinen adduktoitu polyamiini + alifaattinen akrylaattikihdytin
	K56	Alifaattinen adduktoitu polyamiini + diamiinikihdytin
	K57	Alifaattinen adduktoitu polyamiini + triamiinikihdytin
	K58	Alifaattinen adduktoitu polyamiini + triamiinikihdytin
	K59	Alifaattinen adduktoitu polyamiini + monokarboksylihappo
	K60	Alifaattinen adduktoitu polyamiini + diamiinikihdytin

Rakenteen analysoinnissa NMR-, DMA- ja TGA-menetelmillä neljää eri epoksisysteemiä, K4, K11, K25 ja K42 testattiin 1 vrk ja vähintään 14 vrk kovettumisen jälkeen ja verrattiin näistä saatua tietoa keskenään. Näytteisiin viitataan edempänä epoksi-amiini-yhdistelmän ja kovettumisajan yhdistävällä koodilla, joka on muotoa K00-0vrk. Analyysien tavoitteena oli saada tietoa epoksien silloitusasteen kehityksestä huoneenlämmössä ja suhteesta ominaisuuksiin aromaattisen ja sykloalifaattisen rakenteen välillä sekä luoda referenssit tulevaisuudessa tehtäviä mittauksia varten. NMR-mittauksiin käytetty laite oli Bruker AVANCE UltraShield Plus 400 MHz 5 mm (BBFO). ssNMR-ajot

tehtiin ristipolarisaatiolla 10000 Hz pyöritystaajuudella huoneenlämmössä suorittaen 5000 skannausta. Lähtöparametrien määrittelyssä tulkittiin Robinin *et al.* artikkelia [31]. DMA-testit tehtiin TA Instruments DMA Q800 -laitteella kolmipistetaivutuksessa noin 25 x 6 x 3 mm kokoisille epoksikappaleille 2 °C/min lineaarisella lämpörampilla 30 °C:sta 180 °C:een asti. 14 vrk näytteille käytettiin lämpötilaohjelmaa 30...160 °C. TGA-kokeissa 10...25 mg painavat näytteet kuumennettiin 20 °C/min lineaarisella lämpörampilla 20 °C:sta 850 °C:een laitteella TA Instruments Q500.

Kokeita tehtäessä noudatettiin asianmukaista työturvallisuutta. Kaikkien kemikaalien käyttöturvallisuustiedotteet olivat saatavilla ja ne luettiin ennen aineen ensimmäistä käyttöä. Työnantaja hankki tarvittavat suojavarusteet ja perehdytti turvalliseen aineiden, laitteiden ja vetokaappien käyttöön ja käsittelyyn. Esimerkiksi hengityssuojaimille ei ollut tarvetta lyhyiden altistusaikojen johdosta, mutta nitrilikumihansikkaat, työtakki ja turvalasit olivat tarpeen aina nestemäisiä kemikaaleja käsiteltäessä. Diplomityön liitteessä 4 on esimerkkinä muutaman käytetyn kemikaalin käyttöturvallisuustiedote.

## 6 Tulokset

Toteutuneet seossuhteet olivat 82 %:ssa seoksista 0,95...0,97:1 ja 17 %:ssa 0,97...1,03:1. Toteutuneiden seossuhteiden vaihtelulla ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta koetuloksiin.

Käyttöaikamittaukset tehtiin vain yhdistelmille K8, K22...K29, K38 ja K39. Mittaukset antoivat HDGEBA:n yhdistelmille K22:ta lukuunottamatta 1,8...6,7 h käyttöaikoja, jotka ovat pitkiä verrattuna aromaattisten epoksien pääosin alle yhden tunnin TECAM-arvoihin (liitteen 2 taulukko I). K8:lle mitattu 57 min on huomattavasti pidempi kuin valmistajan ilmoittama 32 min. Vaikka valmistajat ilmoittavatkin usein käyttöajan todellista lyhyemmäksi, HDGEBA:n pidempi kuivumisaika näkyy selvästi myös käyttöajoissa.

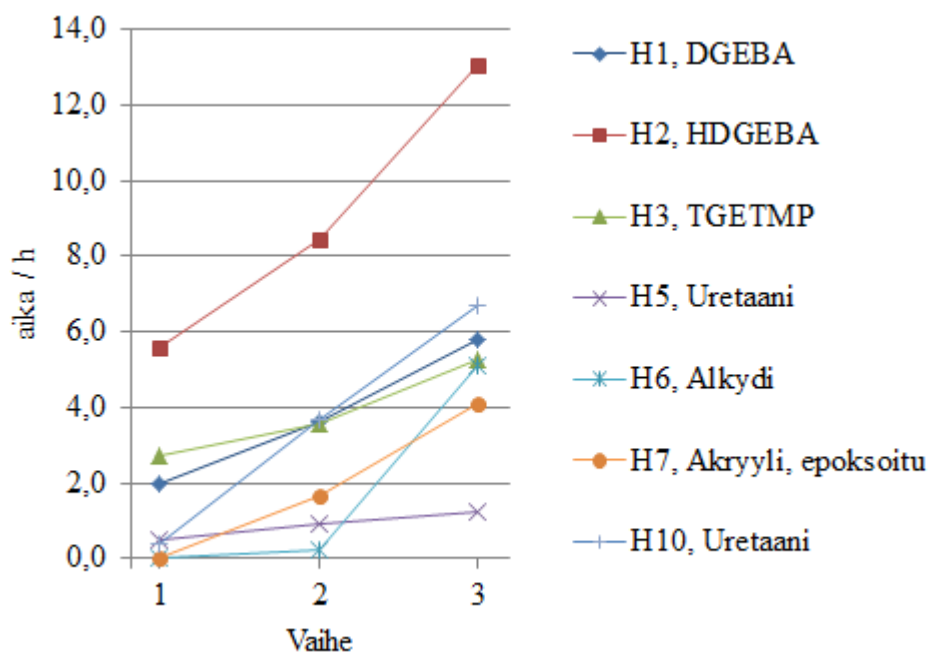
120  $\mu\text{m}$  kalvoraudalla applikoidut kalvot olivat kuivuttuaan paksuudeltaan keskimäärin 73...87  $\mu\text{m}$  yksittäisellä levyllä. Vaihteluväli oli 30...268  $\mu\text{m}$ , mitä selittävät osaltaan seosten viskositeettierot ja sisältämät luottimet. Esimerkiksi K3, paksuudeltaan 189...268  $\mu\text{m}$ , oli seoksena jäykkää ja kuivassa kalvossa oli paljon pieniä kuplia. Yksi mahdollinen selitys yli 120  $\mu\text{m}$  kalvoille on sekoittamisen ja applikoinnin välillä tapahtunut reaktion eteneminen, mikä muutti seosten reologiaa. H6, K34 ja K61, jotka olivat kaikki referenssiseoksia DGEBA:sta poikkeavalla hartsilla, olivat kalvoltaan ohuimpia. Keskimäärin DGEBA:n yhdistelmät olivat 20  $\mu\text{m}$  paksumpia kuin HDGEBA:n ja 26  $\mu\text{m}$  paksumpia kuin TGETMP:n yhdistelmät. Yhdistelmissä, joissa ei ole luottimia, kalvonpaksuudella ei teoriassa ole vaikutusta kuivumisnopeuteen, kovuuskehitykseen ja optisiin ominaisuuksiin, mutta mekaanisessa testauksessa se voi aiheuttaa eroja.

Kuivumisaikoja (kuva 28 ja liitteen 2 taulukko I) ei pystytty toistokokeesta huolimatta määrittämään K29 ja K41 tapauksissa, koska seos ei kovettunut vakiohuoneilmastossa, mahdollisesti runsaan karbamaatinmuodostuksen takia. Samentumista ei ilmennyt vetokaapeissa kuivuneissa näytteissä.

Kovuuden kehittyminen (kuva 29 ja liitteen 2 taulukko I) oli useimmilla koelevyillä nousujohteista kaikkien mittausten välillä. Näytteissä K4, K11, K29, K35 ja K44 kalvon pinta oli kuivuttuaan epätasainen tai ryppyinen, K21 ja K43 olivat hieman tahmeita ja näytteiden K17, H6, K42 ja K61 kalvo oli tasainen ja virheetön. Mainituilla kalvoilla eri kohdista mitattujen kovuuksien ero oli vähintään 10 s, joten kolmas mittaus tehtiin eri kohdasta keskiarvon tarkkuuden parantamiseksi. Osa kovuusarvoista puuttuu, koska näitä ei aikataulullisista syistä pystytty mittaamaan. Kellastumisen kehitys on esitetty kuvassa 30 ja liitteen 2 taulukossa II.

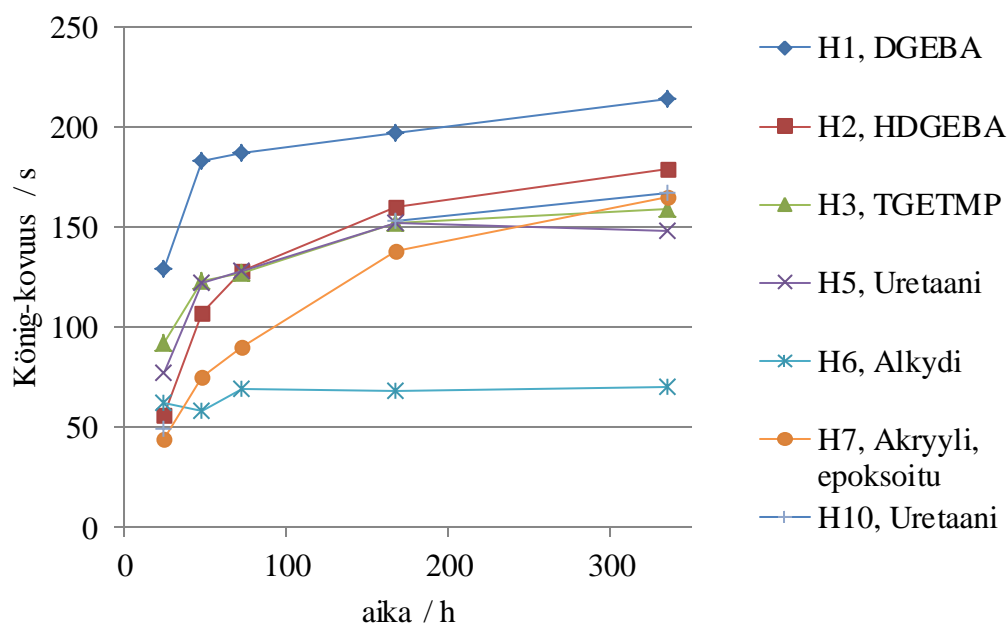
Aikainen vedenkestävyys oli paras aromaattisilla epokseilla ja heikointa TGETMP:n yhdistelmillä, joihin viitataan jatkossa alifaattisina epokseina. Sykloalifaateilla vedenkestävyys oli näiden kahden väliltä, erityisesti kovuudessa

ero oli selvä alifaattisiin ja aromaattisiin, joista jälkimmäiset näytteitä K1 ja K17 lukuunottamatta kestivät vesirasitusta lähes muuttumattomina. Silloittuneen TGETMP:n korkea hydroksyyli- ja eetteritiheys tekee rakenteesta polaarisen ja siten alttiimman veden tunkeutumiselle. Mekaanisen testauksen tulokset on koottu liitteen 2 taulukkoon III.

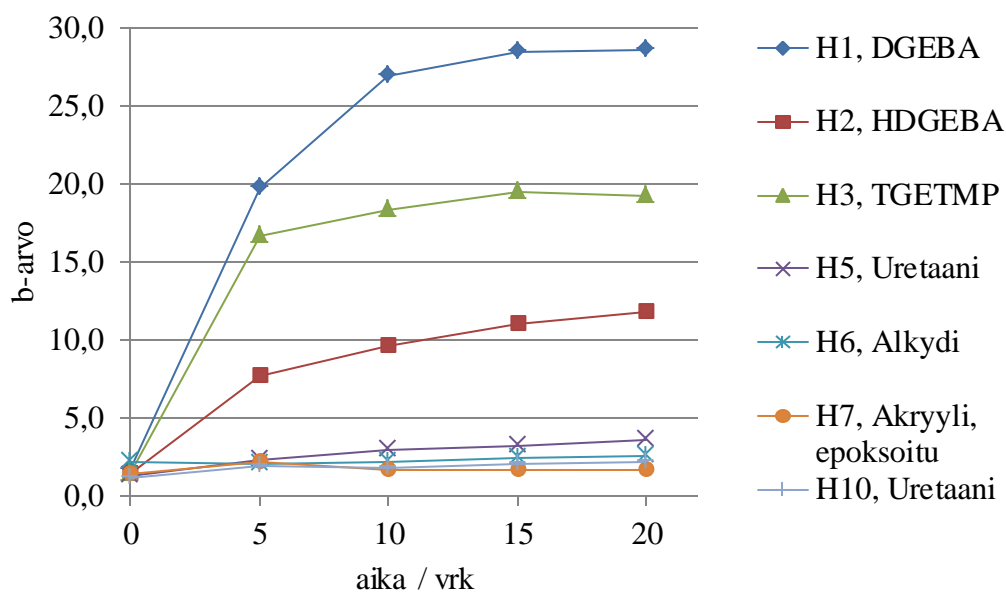


Kuva 28. Yhteenveto koe- ja referenssiyhdistelmien kuivumisajoista. Vaiheet 1 - 3 vastaavat pöly-, kosketus- ja kovakuivaa.





Kuva 29. Yhteenveto koe- ja referenssiyhdistelmien kovuuskehityksestä.



Kuva 30. Yhteenveto koe- ja referenssiyhdistelmien kellastumisesta UV-rasituksessa.

NMR-spektroskopiassa deuterioituun kloroformiin liotettujen hartsi- ja kovettimien spektrit muodostivat selkeitä ja teräviä piikkejä. DGEBA:n kohdalla

piikkejä oli yhdeksän eli teoriaa vastaava määrä. Spektri vastasi erinomaisesti ChemBioDraw 13:n antamaa ennustetta. HDGEBA:lla piikkejä oli noin 15, joita ChemBioDrawin ennusteen mukaan tulisi olla vain yhdeksän. Yhdiste oli tuoteselosteen mukaan puhdasta. Huolimatta yli 98 % puhtaudesta, molempien amiinien kohdalla piikkien tunnistaminen rakenteen perusteella oli haastavaa ja epätarkempaa, erityisesti polysykloalifaattisella amiinilla, jolla teoreettisen 12 piikin sijaan voitiin spektristä erottaa vähintään 20 piikkiä 51...24 ppm alueella. DGEBA:n, HDGEBA:n ja sykloalifaattisen amiinin spektrianalyysit ovat taulukoissa 5 - 7 ja näytteen K11 kuvassa 31. Loput spektrit ovat liitteen 3 kuvissa III ja IV .

Taulukko 5. Piikkien tunnistaminen DGEBA:n NMR-spektristä.

<b>Intensiteetti (ppm)</b>	<b>Selite</b>
156,3	Arom. rengas
143,7	Arom. rengas
127,8	Arom. rengas
114,0	Arom. rengas
68,8	Glysidyyli
50,2	Epoksirengas
44,8	Epoksirengas
41,7	Tertiäärinen hiili
31,1	Metyyli

Taulukko 6. Piikkien tunnistaminen HDGEBA:n NMR-spektristä.

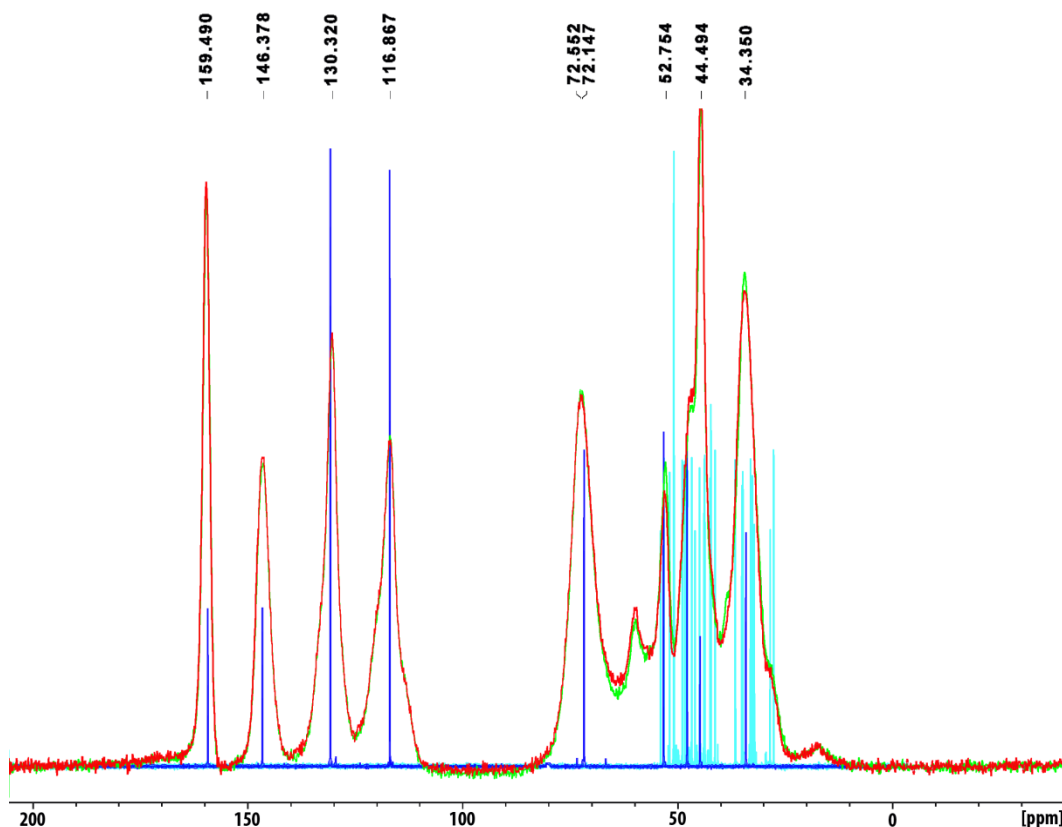
<b>Intensiteetti (ppm)</b>	<b>Selite</b>
79,1	Alif. rengas
73,7	-, keskikokoinen
71,3	-, pieni
68,7	Glysidyyli

Taulukko 6. (jatkuu)

<b>Intensiteetti (ppm)</b>	<b>Selite</b>
67,1	-, pieni
65,9	-, pieni
51,3	Epoksirengas
44,6	Epoksirengas
43,3	Alif. rengas
36,8	-, keskikokoinen
32,6	Alif. rengas
30,5	-, keskikokoinen
27,4	Tertiäärinen hiili
24,9	Alif. rengas
20,6	Metyyli

Taulukko 7. Piikkien tunnistaminen sykloalifaattisen diamiinin NMR-spektristä.

<b>Intensiteetti (ppm)</b>	<b>Selite</b>
57,6	Sekundaarisen amiinin viereinen hiili
50,4	Alif. rengas
49,7	-, pieni
47,2	Alif. rengas
45,8	Alif. rengas
44,0	Alif. rengas
36,4	Metyyli
35,2	Metyyli
31,9	Metyyli
29,6	-, pieni
28,0	Alif. rengas
27,4	-, pieni
23,4	Alif. rengas



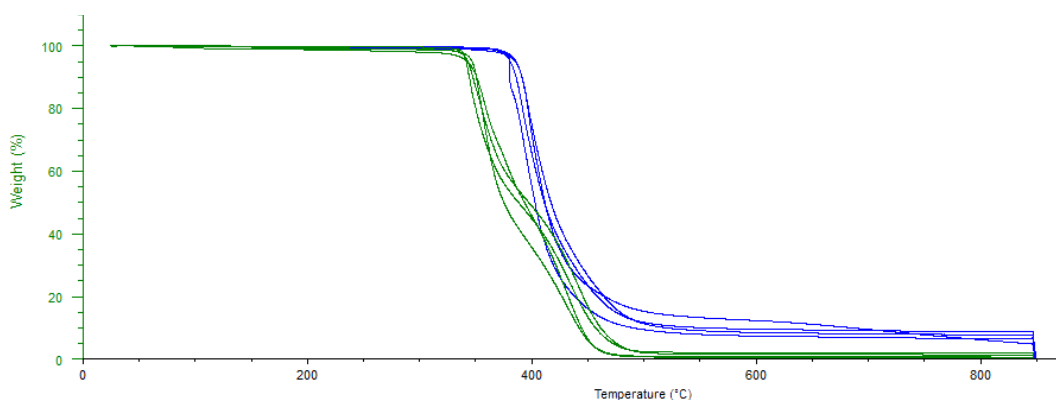
Kuva 31. Näytteen K11 NMR-spektri. K11\_1vrk on merkitty vihreällä, K11\_14vrk punaisella, DGEBA:n spektri sinisellä ja amiinikovettimien spektri vaaleansinisellä.

TGA-mittauksissa havaittiin selkeä ero aromaattisen ja alifaattisen rakenteen välillä. Taulukossa 8 on esitetty mittaustulokset valikoitujen lämpötilapisteiden avulla ja kuvassa 32 yhteenveto mittauskäyristä. Loput tulokset ovat liitteen 3 kuvassa I. Aromaattisen hartsin seoksilla tehdyissä mittauksissa havaittiin epoksin terminen hajoamisen tapahtuvan 380...500 °C alueella, nopeimmillaan keskimäärin 395 °C kohdalla. Tuhkaa muodostui 7 % koko näytteen painosta, ja happivirtaus 850 °C:ssa poltti koko tuhkan kaasumaisiksi yhdisteiksi. Alifaattisilla näytteillä terminen hajoaminen tapahtui 340...500 °C alueella ja painon aleneminen tapahtui tällä alueella tasaisemmin kuin aromaattisella epoksilla. Tuhkaa muodostui vain 1 %, ja se paloi kokonaan happivirrassa. 1 vrk ja 14 vrk kovettuneiden näytteen välillä havaitut erot olivat vähäisiä. Tuhkan määrä aleni ja terminen hajoaminen alkoi muutamaa astetta korkeammassa lämpötilassa

kovettumisajan ollessa pidempi. Myös hajoamisnopeuden maksimi siirtyi muutamaa °C-astetta korkeammalle.

Taulukko 8. Valikoituja lämpötilapisteitä ja tuhkapitoisuus eri TGA-näytteillä. Koodi kertoo näytteen epoksi-amiini-yhdistelmän ja kovettumisajan.  $T_{0,95}$  on lämpötila, jossa näytteen massasta on jäljellä 95 %.  $(\%/T)_{\max}$  on lämpötila, jossa painonmuutoksen derivaatalla on paikallinen maksimi.  $T_{\text{tuhka}+1\%}$  on lämpötila, jossa hajoavasta massasta on jäljellä yksi prosenttiyksikkö. Tuhka<sub>845</sub> on massan jäännös 845 °C:ssa, ennen happivirtauksen alkamista.

Koodi	$T_{0,95}$ (°C)	$(\%/T)_{\max}$ (°C)	$T_{\text{tuhka}+1\%}$ (°C)	Tuhka <sub>845</sub> (%)
K4_1vrk	380	383, 393	588	6,51
K4_14vrk	385	398	809	4,97
K11_1vrk	381	392	579	8,76
K11_14vrk	386	397	575	7,77
K25_1vrk	341	344, 433	489	1,88
K25_14vrk	343	355, 441	494	1,40
K42_1vrk	347	354, 432	472	0,69
K42_14vrk	342	358, 432	471	0,46



Kuva 32. Massan muutos lämpötilan funktiona TGA-analyysissa. Siniset käyrät kuuluvat aromaattisen hartsin seoksille ja vihreät alifaattisille seoksille.

DMA:lla oman haasteensa aiheutti testikappaleiden valmistus. Seoksena juoksevaa ja kovettuneena haurasta epoksia ei voitu valaa metallisiin

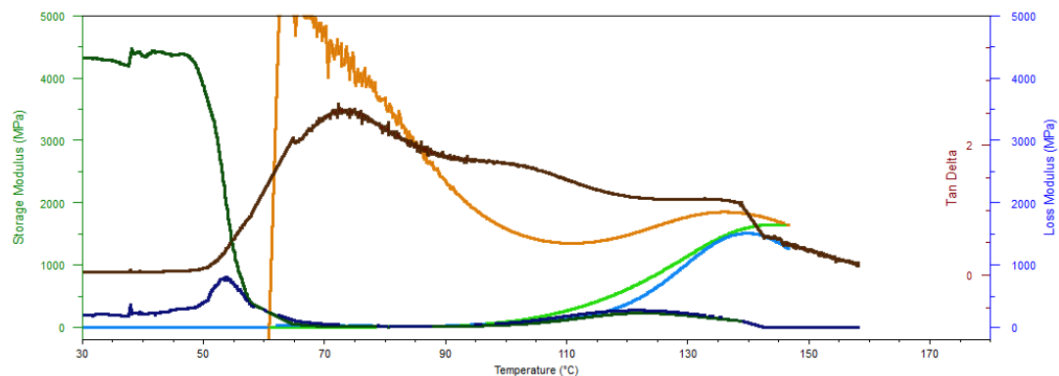
testikappalemuotteihin, vaan toimivin ratkaisu oli suorakaiteen muotoisen altaan tekeminen teflonteipistä. Näyte K42\_1vrk voitiin testata vasta toisena päivänä hitaan kuivumisen takia. Osa näytekappaleista katkesi 40...60 °C alueella, todennäköisesti muotista poistamisen ja kappaleen sisään jääneiden ilmakuplien laajenemisen aiheuttamista vaurioista johtuen. Katkeamisen tapahtuessa koe uusittiin uudella näytekappaleella, ja kuvaajan ollessa epätavallinen, kuten K4\_1vrk, tulos vahvistettiin vastaavasti. Aromaattisilla näytteillä  $E'$  oli kokeen alussa 3800...4300 MPa ja alifaattisilla 2500...3700 MPa.  $E'$  alkoi nopeasti pienentyä, kun näytteet alkoivat pehmetä  $T_g$ :n sijoituessa 44...67 °C välille. Alifaattisen rakenteen omaavilla näytteillä  $E'$  pysyi lähellä nollaa  $T_g$ :n jälkeen, mutta näytteissä K4 ja K11  $E'$  alkoi kohota uudelleen kokeen aikana. Näiden näytteiden toinen  $T_g$  on merkitty taulukkoon 9 muiden tulosten kanssa. Näytteen K4 kuvaajat ovat kuvassa 33 ja näytteiden K11, K25 ja K42 kuvaajat ovat liitteen 3 kuvassa II. 14 vrk näytekappaleet testattiin uudestaan 3 °C/min 30...180 °C lämpörampilla, jotta nähtäisiin  $T_g$ :n mahdollinen muutos aiempaan ajoon nähden.  $T_g$ :t kohosivat 109...154 °C:een, kuten kuvan 34 kuvaajista voidaan nähdä.

Taulukko 9. DMA-analyysin tuloksia. (2) on DMA-analyysin toistokoe vastaavalle 14 vrk näytteelle.  $E'_0$  on varastomoduulin arvo kokeen alussa.  $T_g$  ja  $T_{g2}$  ovat  $\tan \delta$ :n maksimikohdasta määritettyjä lasisiirtymälämpötiloja. Jos  $\tan \delta$  maksimi ei ollut selkeä (\*-symboli),  $T_g$  on määritetty häviömoduulin  $E''$  maksimista.

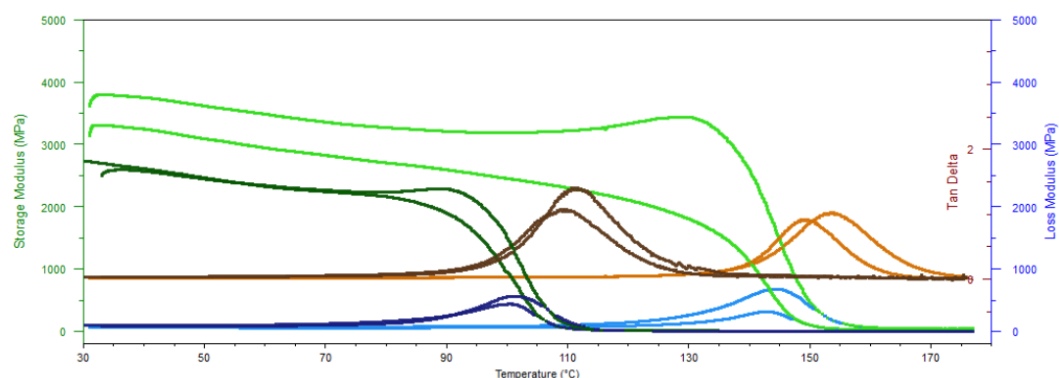
Koodi	$E'_0$ (MPa)	$T_g$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
K4_1vrk	0	-	140*
K4_14vrk	4300	54*	-
K4_14vrk (2)	3800	154	-
K11_1vrk	4000	47*	142
K11_14vrk	4100	63	144
K11_14vrk (2)	3300	149	-
K25_1vrk	2500	45*	-
K25_14vrk	2600	67	-
K25_14vrk (2)	2700	109	-

Taulukko 9. (jatkuu)

Koodi	E'₀ (MPa)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)
K42_1vrk	2600	44*	-
K42_14vrk	3700	66*	-
K42_14vrk (2)	2600	111	-



Kuva 33. K4:n DMA-kuvaajat. Vaaka-akselilla  $T = 30 \dots 180$  °C ja pystyakselilla varasto- ja häviömoduulit  $-200 \dots 5000$  MPa ja  $\tan \delta -1 \dots 4$ . Varastomoduuli  $E'$  on merkitty vihreällä, häviömoduuli  $E''$  sinisellä ja  $\tan \delta$  ruskealla, joissa värin vaalea sävy kuvaa 1 vrk kovettunutta näytettä ja tumma sävy 14 vrk kovettunutta näytettä.



Kuva 34. 14 vrk näytekkappaleiden toistoajojen DMA-kuvaajat lasisiirtymälämpötilan muutoksen seuraamiseen. Vaaka-akselilla  $T = 30 \dots 180$  °C ja pystyakselilla varasto- ja häviömoduulit  $-200 \dots 5000$  MPa ja  $\tan \delta -1 \dots 4$ . Varastomoduuli  $E'$  on merkitty vihreällä, häviömoduuli  $E''$  sinisellä ja  $\tan \delta$  ruskealla, joissa värin vaalea sävy kuvaa näytteitä K4 ja K11 ja tumma sävy näytteitä K25 ja K42.

## 7 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset

K25 ja K39 olivat parhaat kovettimet HDGEBA:lle. Näillä saavutettu kuivumisaika oli samaa luokkaa kuin hitaimmin kuivuvilla DGEBA:n yhdistelmillä, toisaalta 50 % nopeampi kuin muilla HDGEBA:n yhdistelmillä keskimäärin. Kovuuskehitys oli nopeaa ja vastasi DGEBA:n yhdistelmien tuloksia. Vedenkestävyys ja mekaaniset ominaisuudet olivat hyvät. Molemmat yhdistelmät säilyttivät kiiltonsä erinomaisesti ja vain K39 kellastui mainittavasti. Tämä johtuu adduktoinnista DGEBA:n kanssa. Lisäksi molemmilla yhdistelmillä oli suhteellisen pitkät käyttöajat.

Aromaattisuudella on selvä yhteys epoksin säänkestävyyteen. Kaikki yhdistelmät, joissa hartsissa, kovettimessa tai kiihdyttimessä oli aromaattisia rakenteita, kellastuivat nopeammin ja myös kiilto aleni nopeammin kuin ei-aromaattisilla yhdistelmillä. Aromaattisten rakenteiden pitoisuus korreloi kellastumisen määrään positiivisesti, eli suurempi määrä aromaattisuutta johti suurempaan ja nopeampaan kellastumiseen. Kellastuminen oli nopeinta ensimmäisellä 120 h jaksolla ja tasaantui seuraavan 120 h jakson aikana. Ei-aromaattisilla yhdistelmillä kellastuminen lisääntyi tasaisesti mittausjaksojen aikana. Kiillon alenemiseen vaikutti foto-oksidation lisäksi vain kalvon tahmeus (K41 ja K43) UV-rasituksen alussa, mutta näissä tapauksissa tahmeuteen oli syynä alle 50 s König-kovuus.

Kuivuminen kaikissa vaiheissa (pöly-, kosketus- ja kovakuiva) oli nopeampaa DGEBA:n kuin HDGEBA:n yhdistelmillä. Aromaattisen rakenteen elektronegatiivisuuden ansiosta kemiallinen kuivuminen tapahtui keskimäärin 200 % nopeammin, toisin sanoen sekoituksesta kovakuivaksi 7 tuntia nopeammin. Hartsina käytetty reaktiivinen ohennusaine TGETMP kovettui keskimäärin vain 50 % hitaammin kuin DGEBA:n vastaavat yhdistelmät, syynä mahdollisesti molekyylin alhaista elektrofiilisuuksi kompensoiva joustavuus ja trifunktionaalisuus.



HDGEBA:n aikainen kovuuskehitys oli muutamia poikkeuksia lukuunottamatta heikkoa. Kahdella kovettimella 16:sta kovuus oli ylittänyt 100 yksikköä 24 h kuivumisen jälkeen, ja 72 h jälkeen vastaava luku oli yhdeksän 16:sta. Vastaavasti 14 DGEBA:n yhdistelmää 20:stä oli ylittänyt 100 yksikön kovuuden vuorokaudessa ja 19 yhdistelmää 72 h jälkeen. Kahden viikon jälkeen kovuuserot olivat tasoittuneet, ja HDGEBA:n yhdistelmistä puolet oli saavuttanut yli 200 yksikön kovuuden. TGETMP:n yhdistelmissä kovuuskehitys oli samaa luokkaa kuin HDGEBA:lla.

Siloksaaniepoksia sisältävät hartsit H8 ja H9 otettiin mukaan koesarjaan, koska valmistajan mukaan korvaamalla osa DGEBA:sta siloksaaniepoksilla hartsissa voidaan parantaa epoksin säänkestävyyttä. Hartsi ei sellaisenaan (H8) sekoittunut kummankaan testatun kovettimen kanssa, eikä kalvoa syntynyt. Sekoittamalla siloksaaniepoksia ja DGEBA:a 20:80-massasuhteella (H9) saatiin tuotettua kovettuvat kalvot, joiden pinta oli siloksaanista kostea. Huonon yhteensopivuuden takia siloksaaniepoksin vaikutusta säänkestävyyteen ei voitu arvioida.

HDGEBA:n ja alifaattisen adduktoidun polyamiinin yhdistelmää yritettiin parantaa kuudella eri kiihdyttimellä. Yhdistelmässä K55 5 m-% kiihdytintä sekoitettiin hartsiin ja ja yhdistelmissä K56 - K60 5 m-% kiihdytintä sekoitettiin kovettimeen. Tämän jälkeen kovetin ja hartsi yhdistettiin noudattaen 0,95:1 stoikiometriaa kiihdyttimien epoksi- ja amiiniryhmät huomioiden. K56 ja K59 olivat parhaat kiihdyttimet, joilla kovakuiva kalvo saavutettiin 10 % ja 20 % nopeammin ja 24 h kovuus parani 100 % ja 120 %, tässä järjestyksessä. K57:ssä ja K59:ssä kiihdytin sisälsi aromaattisen rakenteen, joten nämä yhdistelmät kellastuivat hieman muita enemmän.

DGEBA:n yhdistelmät olivat mekaanisesti kaikkein hauraimpia. Taivutuskokeessa ne murtuivat keskimäärin hieman helpommin kuin HDGEBA:n ja TGETMP:n yhdistelmät. Aromaattinen rakenne on sykloalifaattista rengasta jäykempi, joten ero on ymmärrettävä. Toinen jäykkyyteen mahdollisesti

vaikuttava tekijä olisi ollut silloitustaste, mutta kovuusmittausten perusteella tämän ei vaikuttaisi aiheuttavan eroja testikappaleisiin.

NMR-tuloksista saatiin selville, että kovettumisajalla yhden vuorokauden jälkeen ei ole merkittävää vaikutusta NMR-spektrin muotoon lukuunottamatta hitaasti kuivuvia näytteitä, kuten K42. Kiinteiden näytteiden piikit vastasivat kaikissa tapauksissa hyvin puhtaan hartsin piikkien taajuuksia, ja kovettimen rakenteiden vaikutusta kiinteiden näytteiden spektriin ei pystytty vahvistamaan. Kaikissa 14 vrk näytteissä erottui 60 ppm kohdalla piikki, joka ChemBioDraw-ohjelman mallin perusteella voisi johtua tertiääristä typpeä ympäröivistä hiilistä siloituneessa rakenteessa. Sama piikki oli kaikissa 1 vrk spektreissä, paitsi K42\_1vrk-näytteellä, jossa piikki ilmestyi heikkona vasta 14 vrk kovettuneeseen näytteeseen. Tämä on selitettävissä viimeksi mainitun epoksi-amiini-yhdistelmän pitkällä kuivumisajalla, mikä tukee arviota piikin syntymisen yhteydestä kovettumisreaktion etenemiseen. 60 ppm piikki on sikäli ongelmallinen saadussa datassa, että aromaattisen renkaan 160 ppm piikin heijastus osuu samalle kohdalle voimistaen signaalia 60 ppm kohdalla, kuten liitteen 3 kuvassa V havaitaan. 60 ppm piikki voitiin havaita alifaattisissa näytteissä, joissa heijastumista ei tapahdu, sekä aromaattisissa, kun käytettiin 8000 Hz pyöritystaajuuutta. Tällä taajuudella heijastukset asettuvat eri kohtiin kuin 10000 Hz pyöritystaajuudella. 60 ppm piikki näyttäisi täten olevan yhteydessä epoksin kovettumisreaktioihin.

TGA-mittauksista saatiin kaksi merkittävää tulosta: aromaattiset rakenteet parantavat epoksin termistä kestävyyttä, kun taas pidempi kovettumisaika ei merkittävästi vaikuttanut tähän. Aromaattisilla yhdistelmillä massa alenee jyrkästi kapealla lämpötila-alueella, kun taas alifaattisilla epokseilla voitiin havaita kaksiportainen hajoamisprosessi. Kovalenttisista sidoksista C-N on sidosenergialtaan alhaisin, 290 kJ/mol, ja O-H korkein, noin 464 kJ/mol. Ero sidosenergioissa saattaa aiheuttaa hajoamisen portaittain. Aromaattisten epoksien jyrkkä massan muutos saattaa johtua suurten aromaattisten renkaiden suojaavasta vaikutuksesta, jolloin koko molekyylin rakenne rikkoutuu C=C-sidosten, 611 kJ/mol, katketessa. Tuhkan määrästä voidaan sanoa, että termisesti kestävimmit

yhdisteet sisältävät tyydyttymättömiä sidoksia ja nämä olisivat mahdollisesti hajonneet käytetyn mitta-alueen maksimia, 850 °C, korkeammassa lämpötilassa.

DMA-analyysin perusteella  $T_g$  riippuu epoksi-amiini-yhdistelmästä ja kovettumisajasta sekä -lämpötilasta. Täysin alifaattisten epoksien K25 ja K42  $T_g$  oli 1 vrk ja 14 vrk kovettumisajoilla samaa tasoa kuin näytteillä K4 ja K11. Tämä korreloi käytettyjen epoksien kovuuskehityksen kanssa, jonka havaittiin tasoittuvan kovettumisajan pidentyessä. K42 näytekappale oli kuivunut 2 vrk ennen mittausta, tasaten tämän eroa muihin testattuihin yhdistelmiin. Suorittaessa näytekappaleille toistokoe K4 ja K11 saavuttivat korkeimmat  $T_{gt}$ , mikä on selitettävissä alifaattisten epoksien hitaamman kovettumisen kanssa.  $T_g$ :n nouseminen on yhtenevä kirjallisuudessa mainittuihin havaintoihin. Verrattaessa alifaattisten ja aromaattisten epoksien varastomoduuleja DMA-testin alussa huomataan, että alifaattisilla näytteillä  $E'$  kokeen alussa oli keskimäärin 1,1 MPa alhaisempi tarkoittaen alhaisempaa jäykkyyttä. Ero epoksien joustavuudessa todettiin aiemmin mekaanisen testauksen yhteydessä. Kaikilla näytteillä  $T_g$  kohosi 16...22 °C 1 vrk ja 14 vrk näytteen välillä, osoittaen silloitusasteen kehityksen ja  $T_g$ :n kasvun välisen yhteyden. K4\_1vrk-näytteen omaleimainen moduuliprofiili selittyy kahden testatun eri koekappaleen epäsuorakulmaisella geometrialla, jolloin DMA-laite käytti kokeiden alkuvaiheessa liian alhaista taivutusvoimaa tuottaakseen luotettavaa dataa. Kokonaisuudessaan DMA-menetelmä antoi loogisia tuloksia valituilla parametreilla, joten menetelmä on koesarjan mittakaavassa riittävän luotettava.

Käyttäen NMR:n ja DMA:n tuloksia voidaan todeta, että huoneenlämpötilassa kovetetun epoksilakan silloitusaste ei nouse suuresti vakiinnuttuaan epoksi-amiini-yhdistelmäkohtaiselle tasolle. Korkeampi silloitusaste voidaan saavuttaa jälkikovettamisella korkeammassa lämpötilassa.

## 8 Yhteenveto

Työssä perehdyttiin epoksien kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin ja tutkittiin hydratun bisfenoli A:n (HDGEBA) ominaisuuksia eri kovettimien kanssa. Alifaattinen epoksisysteemi kellastuu UV-valossa huomattavasti vähemmän kuin aromaattisia rakenteita sisältävä ja kuivuu muutamia amiinikovettimia lukuunottamatta selvästi hitaammin huoneenlämpötilassa kuin aromaattisia rakenteita sisältävät epoksit. HDGEBA:n epoksi-amiini-yhdistelmät myös kovettuivat 14 vrk asti hitaammin kuin DGEBA:n yhdistelmät, mutta olivat toisaalta DGEBA:n yhdistelmiä joustavampia. DGEBA:n yhdistelmillä oli testatuista hartseista korkein vedenkestävyys. Testatuista kiihdyttimistä K56 ja K59 olivat parhaat ja niillä saavutettiin sekä korkeampi kovuus 1 vrk kuivumisen jälkeen että nopeampi kuivuminen kovakuivaksi.

Kiinteän tilan NMR todettiin sopivaksi menetelmäksi epoksien kvalitatiiviseen tutkimiseen, DMA  $T_g$ :n, silloitusasteen ja kovettumisajan välisen yhteyden havainnointiin ja TGA epoksien sidoksien termisen kestävyysmittaamiseen. NMR:llä havaittiin, että epoksien NMR-spektri ei muutu merkittävästi 1 vrk ja 14 vrk kovettumisajan välillä ja silloittuminen voidaan havaita kemiallisesta siirtymästä 60 ppm taajuudella. Erittäin hyödyllisten ja informatiivisten DMA-kokeiden perusteella  $T_g$  nousee noin 20 °C 1 vrk ja 14 vrk kovettumisajan välillä ja epoksin silloitusaste riippuu käytetystä hartsi-kovetin-yhdistelmästä sekä kovetus- tai jälkikovetuslämpötilasta siten, että korkeampi kovetuslämpötila johtaa korkeampaan silloitusasteeseen määrättyyn rajaan asti. TGA-analyysi paljasti, että epoksien termisen hajoamisen lämpötilaprofiili ei muutu merkittävästi 1 vrk ja 14 vrk kovettumisajan välillä ja aromaattiset rakenteet nostavat hajoamislämpötilaa sekä muodostuvan tuhkan määrää.

Jatkotutkimuksina voidaan kokeilla yhdistelmän K25 formulointia ja amiinin adduktointia HDGEBA:n kanssa. Koesarjaa voidaan täydentää uusilla kovettimilla ja tutkia IR- ja DSC-analyysin käyttöä epoksien karakterisointiin.

## 9 Lähdeluettelo

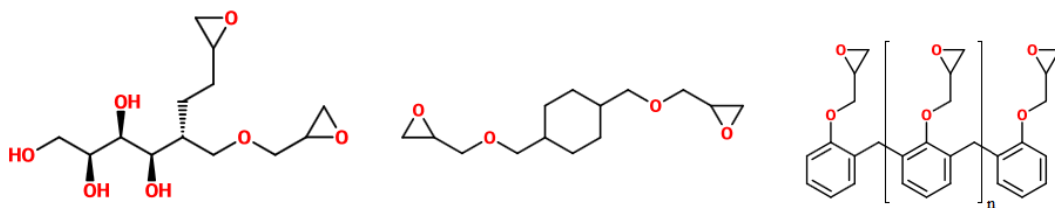
1. Anonyymi, Market Research and Development Forecast of China's Epoxy Resin Industry, 2013-2017, <http://www.reportlinker.com/p01084131-summary/Market-Research-and-Development-Forecast-of-China-s-Epoxy-Resin-Industry.html>, 31.5.2015.
2. Anonyymi, Epoxy Resins, <https://www.ihs.com/products/epoxy-resins-chemical-economics-handbook.html>, 31.5.2015.
3. Pham, H.Q. & Marks, M.J., Epoxy Resins, Teoksessa *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, toim. Arza Seidel, John Wiley & Sons, (2004).
4. Hare, C.H., *Protective Coatings. Fundamentals of Chemistry and Composition*, SSPC: The Society for Protective Coatings, Pittsburg 1998, 514 s.
5. Tekniset tuotetiedotteet ja käyttöturvatiedotteet, DOW Chemical Co., <http://epoxy.dow.com/products/finder.htm>, 1.4.2015.
6. Tekniset tuotetiedotteet ja käyttöturvatiedotteet, Hexion Inc., [http://www.hexion.com/ProductFamily/epoxy\\_intermediates.aspx](http://www.hexion.com/ProductFamily/epoxy_intermediates.aspx), 1.4.2015.
7. Mailhot, B., Morlat-Thérias, S., Ouahioune, M. & Gardette, J-L., Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin. 1 Photo- and Thermo-Chemical Mechanisms, *Macromol. Chem. Phys.*, **206** (2006) 575-584.
8. Pham, M-P., Theoretical Studies of Mechanisms of Epoxy Curing Systems, Väitöskirja, Utahin yliopisto, kemian laitos, 2011, 135 s.
9. Anonyymi, Waterborne Epoxy Systems for Coatings, Selector Guide, Huntsman, 2011, [http://www.huntsman.com/advanced\\_materials/Media%20Library/global/files/US%20Waterborne%20Systems%20Selector%20Guide.pdf](http://www.huntsman.com/advanced_materials/Media%20Library/global/files/US%20Waterborne%20Systems%20Selector%20Guide.pdf), 1.4.2015.
10. Anonyymi, Phenalkamine Epoxy Hardener, <http://www.k2pchemicals.com/phenalkamine-epoxy-hardener.htm>, 23.6.2015.

11. Anonyymi, Phenalkamine Epoxy Hardeners, <http://www.epoxyhardnersanddiluent.com/phenalkamine-epoxy-hardeners.html>, 23.6.2015.
12. Anonyymi, tekninen tuotetiedote, Epikure 8545-W-52, Hexion Inc.
13. Burton, B.L., Acceleration of Amine-Cured Epoxy Resin Systems, *Meeting of the Thermoset Resin Formulators Association*, Newport 2013, [http://www.huntsman.com/performance\\_products/Media%20Library/a\\_MC348531CFA3EA9A2E040EBCD2B6B7B06/Home\\_MC348531CFA8BA9A2E040EBCD2B6B7B06/Technical%20Presentati\\_MC4296668862CCC36E040EBCD2B6B5BA5/files/Acceleration%20of%20Epoxy%20Resin%20Systems%20-%20Burton%20-%20Rev%202006.pdf](http://www.huntsman.com/performance_products/Media%20Library/a_MC348531CFA3EA9A2E040EBCD2B6B7B06/Home_MC348531CFA8BA9A2E040EBCD2B6B7B06/Technical%20Presentati_MC4296668862CCC36E040EBCD2B6B5BA5/files/Acceleration%20of%20Epoxy%20Resin%20Systems%20-%20Burton%20-%20Rev%202006.pdf), 1.4.2015.
14. Andrei Mukkonen, kirjallinen tiedonanto, 26.1.2015.
15. Niederer, B., Adding pigments to epoxy, *Epoxyworks*, **21** (2003).
16. Morita, Y., Cationic polymerization of hydrogenated bisphenol-A glycidyl ether with cycloaliphatic epoxy resin and its thermal discoloration. *J. Appl. Polym. Sci.*, **97** (2005) 1395–1400.
17. Morita, Y. & Sugino, H., Non-Catalytic Anhydride Curing of Hydrogenated Bisphenol-A Glycidyl Ether with 1,2,4-Cyclohexanetricarboxylic Anhydride and Light Emitting Diode Encapsulation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100** (2006) 962-966.
18. Liu, Y.-L., Hsiue, G.-H., Lee, R.-H. & Chiu, Y.-S., Phosphorus-Containing epoxy for flame retardant. III: Using phosphorylated diamines as curing agents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63** (1997) 895–901.
19. Mowrer, N.R., Foscante, R.E. & Rojas, L., Epoxy Polysiloxane Coating and Flooring Compositions, US 5618860 A, 1997.
20. Gonzáles, M., Martín-Fabiani, I., Baselga, J. & Pozuelo, J., Magnetic nanocomposites based on hydrogenated epoxy resin, *Mater. Chem. Phys.*, **132** (2012) 618-624.
21. Yoon, I-N., Lee, Y., Kang, D., Min, J., Won, J., Kim, M., Kang, Y.S., Kim, S. & Kim, J-J., Modification of hydrogenated Bisphenol A epoxy adhesives using nanomaterials, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **31** (2011) 199-125.

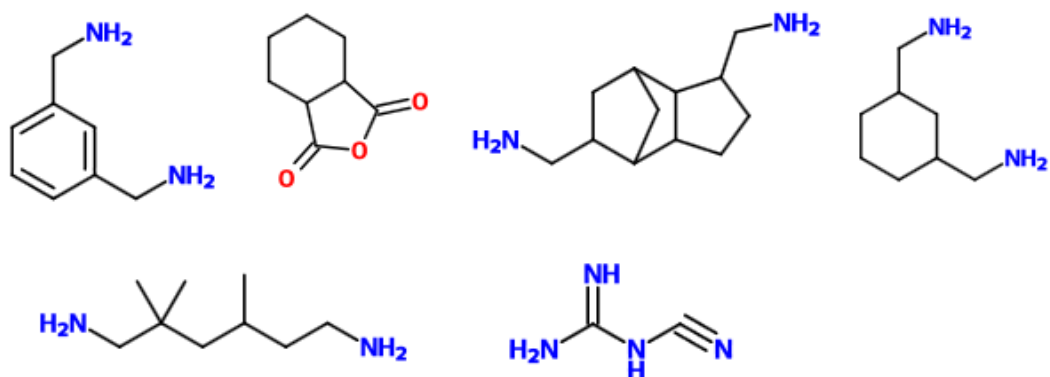
22. Carlson, William B., Phelan, Gregory D. & Sullivan, Phillip A., Hydrogenated Bisphenol-A-based Polymers as Substitutes for Bisphenol-A-based Polymers, WO 2012/036696 A1, 2012.
23. Vogel, Erin B., Drumright, Ray E., King, Stephen W., Machelski, Susan, Wu, Jinghang & Kuo, Tsu-Chi, Weatherable Coatings, WO 2014/066450 A2, 2014.
24. Carlson, William B., Phelan, Gregory D. & Sullivan, Phillip A., Partially Hydrogenated Bisphenol-A-based Polymers as Substitutes for Bisphenol-A-based Polymers, WO 2012/036699 A1, 2006.
25. Kultzow, R. & Foxhill, S., Cycloaliphatic Epoxy Resins, *Meeting of the Thermoset Resin Formulators Association*, Savannah 2007, [http://www.trfa.org/erc/docretrieval/uploadedfiles/Technical%20Papers/2007%20Meeting/Kultzow-Huntsman\\_Paper-Cycloaliphatic%20Epoxy%20Resin.pdf](http://www.trfa.org/erc/docretrieval/uploadedfiles/Technical%20Papers/2007%20Meeting/Kultzow-Huntsman_Paper-Cycloaliphatic%20Epoxy%20Resin.pdf), 1.4.2015.
26. Dimopoulos, A., Skordos, A.A. & Partridge, I.K., Cure Kinetics, Glass Transition Temperature Development and Dielectric Spectroscopy of a Low Temperature Cure Epoxy/Amine System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124** (2012) 1899–1905.
27. Ellis, B., Found, M.S. & Bell, J.R., Effects of cure treatment on glass transition temperatures for a BADGE–DDM epoxy resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59** (1996) 1493–1505.
28. Meyer, F., Sanz, G., Eceiza, A. & Mondragon, I., The effect of stoichiometry and thermal history during cure on structure and properties of epoxy networks, *Polymer*, **36** (1995) 1407-1414.
29. Beyler, C.L. & Hirschler, M.M., Thermal Decomposition of Polymers, Teoksessa *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 3. painos, toim. Society of Fire Protection Engineers, National Fire Protection Association, Quincy 2002, ss. 111-131.
30. Sharma, P., Effect of Structure of Aromatic Imide-amines on Curing and Thermal Behaviour of Epoxy Resins, Väitöskirja, Guru Gobind Singh Indraprasthan yliopisto, Perus- ja sovelletun tieteen koulu, 2007, 185 s.

31. Harris, R.K., Yeung, R.R., Johncock, P. & Jones, D.A., High-temperature n.m.r. techniques for studying cross-linked epoxy systems, *Polymer*, **37** (1996) 721-727.





Kuva I. Hartsien rakenteita. D-Sorbitolin ja sykloheksaanidimetanolin diglysidyylietteri, ja multifunktionaalinen epoksinovolakka.



Kuva II. Kovettimien rakenteita. Metaksyleenidiamiini, heksahydrofaalinen anhydridi, oktahydro-4,7-metano-1H-indeenidimetyyliamiini, 1,3-bis(aminometyyli)diamiini, 2,2,4-trimetyyliheksametyylidiamiini ja disyanodiamidi.

Taulukko I (1/2). Keskiarvot mitatuista König-kovuusarvoista (s) ja Beck-Koller-kuivumisajoista sekä Tecam-geeliytymisajat.

Koodi	König-kovuus					Beck-Koller-kuivuminen			Tecam
<b>H1</b>	<b>1d</b>	<b>2d</b>	<b>3d</b>	<b>7d</b>	<b>14d</b>	<b>Pöly (h)</b>	<b>Kosketus (h)</b>	<b>Kova (h)</b>	<b>(h)</b>
K1	172	218	219	226	223	2,8	4,2	5,3	
K2	165	195	197	185	208	2,1	3,2	5,7	
K3	172	208	208	208	217	1,1	2,1	3,2	
K4	157	209	226	206	238	0,7	1,3	4,7	
K5	126	167	185	166	202	0,9	1,8	2,5	
K6	125	212	221	205	233	2,4	4,1	5,6	
K7	89	159	171	175	200	2,4	4,8	6,7	
K8	150	191	193	182	211	2,4	3,8	6,7	1,0
K9	128	202	204	208	204	1,7	2,8	3,5	
K10	183	223	219	214	222	0,9	1,5	2,0	
K11	165	223	221	220	243	1,4	2,3	2,6	
K12	161	206	215	226	233	2,8	4,2	6,3	
K13	89	172	144	184	201	2,9	5,1	7,5	
K14	64	98	101	143	169	0,1	2,3	3,9	
K15	149	218	211	227	234	3,0	5,0	7,7	
K17	69	143	155	202	221	4,9	10,0	14,1	
K18	151	208	200	213	237	1,7	2,8	4,6	
K19	48	107	124	143	176	3,0	5,7	7,8	
K20	19	62	102	176	195	0,04	2,4	5,1	
K21	203	233	229	237	218	1,7	2,8	10,4	
<b>H2</b>									
K22	40	80	82	92	115	3,0	3,1	7,5	1,0
K23	11	47	81	139	179	8,0	12,5	17,3	2,3
K24	11	39	71	135	175	6,9	9,6	17,3	2,4
K25	137	227	226	219	235	4,6	6,4	7,6	4,9
K26	20	108	160	212	225	7,5	10,8	18,7	6,7
K27	11	37	65	120	162	9,6	13,1	15,0	2,7
K28	14	53	60	94	138	1,5	4,9	9,8	2,1
K29	78	170	199	209	220	n/a	n/a	n/a	5,4
K35	52	91	119	140	171	4,7	5,9	9,3	
K36	84	140	156	193	204	2,6	4,9	10,3	
K37	3	71	101	167	194	7,8	11,5	19,8	
K38	97	178	189	204	204	4,0	7,2	10,8	2,2
K39	224	207	211	219	215	2,5	4	5,8	1,8
K41	6	29	44	44	26	n/a	n/a	n/a	
K42	53	126	156	220	236	10,1	16,1	20,2	

Taulukko I (2/2). Keskiarvot mitatuista König-kovuusarvoista (s) ja Beck-Koller-kuivumisajoista.

Koodi	König-kovuus					Beck-Koller-kuivuminen		
<b>H3</b>	<b>1d</b>	<b>2d</b>	<b>3d</b>	<b>7d</b>	<b>14d</b>	<b>Pöly (h)</b>	<b>Kosketus (h)</b>	<b>Kova (h)</b>
K30	32	127	158	190	200	4,3	4,6	7,0
K31	164	173	186	189	190	2,0	2,4	2,9
K43	141	180	189	189	196	3,1	5,1	5,1
K44	96	84	110	109	116	3,2	3,5	4,8
K45	96	179	198	206	212	5,7	7,1	8,6
K46	23	28	26	33	34	1,1	1,7	4,5
K47	24	37	41	63	70	2,2	3,2	6,0
K48	20	47	72	164	192	1,3	2,4	5,7
K49	141	176	133	184	185	2,5	3,7	4,8
K50	184	202	160	202	202	1,9	2,1	3,1
<b>H5</b>								
K33	78	123	128	152	148	0,5	0,9	1,3
<b>H6</b>	62	59	69	68	70	0	0,2	5,1
<b>H7</b>								
K34	45	75	90	138	166	0	1,7	4,1
<b>H10</b>								
K61	49	n/a	n/a	154	167	0,4	3,7	6,7
<b>H9</b>								
K53	116	n/a	n/a	188	198	1,6	5,5	7,5
K54	166	n/a	n/a	205	210	1,3	3,3	4,0
<b>H2</b>								
K55	13	72	n/a	205	217	10,7	15,7	21,8
<b>H2</b>								
K56	44	123	n/a	220	225	6,6	12,2	17,3
K57	23	114	n/a	210	220	9,2	15,0	21,6
K58	25	120	n/a	217	224	9,7	15,4	21,7
K59	39	109	n/a	194	205	5,6	10,3	16,0
K60	20	110	n/a	214	223	10,2	15,1	21,3

Taulukko II (1/2). Keskiarvot mitatuista kiilloista ja Lab-sävyistä. Kiilto- ja sävymittaukset keskeytettiin kun  $b > 20$  tai aikaisintaan 10 vrk jälkeen. Viimeinen mittauspäivä on merkitty Päivä-sarakkeeseen.

Koodi	Kiilto			Lab-sävy						
H1	Alkuarvo	Päivä	Loppuarvo	L0	a0	b0	Päivä	L	a	b
K1	123,1	10	117,3	84,9	0,0	1,6	10	78,3	0,5	36,2
K2	124,7	10	117,2	85,9	0,0	1,6	10	81,8	-1,9	24,8
K3	119,2	10	110,6	85,8	0,1	1,4	10	73,7	4,8	38,5
K4	119,5	15	114,2	86,0	0,1	1,4	15	81,2	-1,1	25,6
K5	125,1	10	118,3	85,9	0,0	1,5	10	81,2	-3,9	37,2
K6	123,1	10	119,6	86,2	0,0	1,5	10	80,7	-0,9	30,0
K7	123,2	15	115,1	86,3	0,1	1,2	15	82,0	-1,1	22,7
K8	121,7	10	118,9	86,0	0,1	1,4	10	82,1	-1,6	23,4
K9	119,2	10	114,0	86,0	0,1	1,5	10	77,7	-0,4	46,0
K10	123,6	10	115,1	86,0	0,0	1,5	10	77,3	0,2	44,6
K11	123,1	10	118,1	86,1	0,1	1,3	10	81,8	-1,1	22,5
K12	116,7	15	106,6	86,1	0,1	1,3	15	81,2	-0,8	25,6
K13	122,1	15	117,1	86,2	0,1	1,3	15	81,8	-1,0	23,7
K14	113,9	10	107,9	85,3	-0,8	3,6	10	78,5	0,4	30,9
K15	120,7	10	115,7	86,0	0,2	1,2	10	78,9	1,0	31,0
K17	124,0	15	117,7	85,8	0,1	1,5	15	81,6	-1,2	23,1
K18	115,6	10	99,7	86,1	0,1	1,3	10	81,6	-1,0	22,7
K19	122,0	10	118,6	86,4	0,1	1,3	10	81,1	-1,6	29,9
K20	118,1	20	118,6	86,1	-0,3	3,4	20	85,5	-0,8	7,4
K21	106,7	10	60,1	86,0	0,1	1,3	10	81,5	-1,1	23,5
H2										
K22	120,8	10	116,6	86,3	0,1	1,4	10	82,7	-2,6	27,0
K23	117,1	20	116,8	86,5	0,1	1,3	20	85,6	-0,9	7,4
K24	117,7	20	116,9	86,8	0,1	1,3	20	85,7	-1,3	9,6
K25	119,2	20	117,4	86,8	0,1	1,3	20	86,1	-0,8	6,7
K26	116,7	20	115,0	86,8	0,1	1,3	20	85,8	-1,1	8,9
K27	117,4	20	116,8	86,6	0,1	1,3	20	86,2	-0,6	5,3
K28	117,8	20	116,1	86,6	-0,3	2,2	20	84,1	-1,3	16,3
K29	55,4	20	81,5	85,9	0,1	1,7	20	85,9	-0,7	6,3
K35	106,8	20	108,0	86,6	0,0	1,7	20	82,9	-1,7	24,1
K36	118,6	20	115,7	86,6	0,1	1,3	20	84,6	-1,4	14,5
K37	121,2	20	116,8	86,5	0,0	1,5	20	84,2	-1,6	16,3
K38	119,7	20	116,7	86,7	0,0	1,5	20	84,7	-1,9	15,3
K39	120,9	20	117,7	86,7	0,0	1,4	20	84,7	-1,9	15,1
K41	79,5	20	32,9	86,6	0,1	1,3	20	84,9	0,0	7,2
K42	120,1	20	118,0	86,4	0,1	1,4	20	85,7	-0,9	7,5

Taulukko II (2/2). Keskiarvot mitatuista kiilloista ja Lab-sävyistä. Kiilto- ja sävymittaukset keskeytettiin kun  $b > 20$  tai aikaisintaan 10 vrk jälkeen. Viimeinen mittauspäivä on merkitty Päivä-sarakkeeseen.

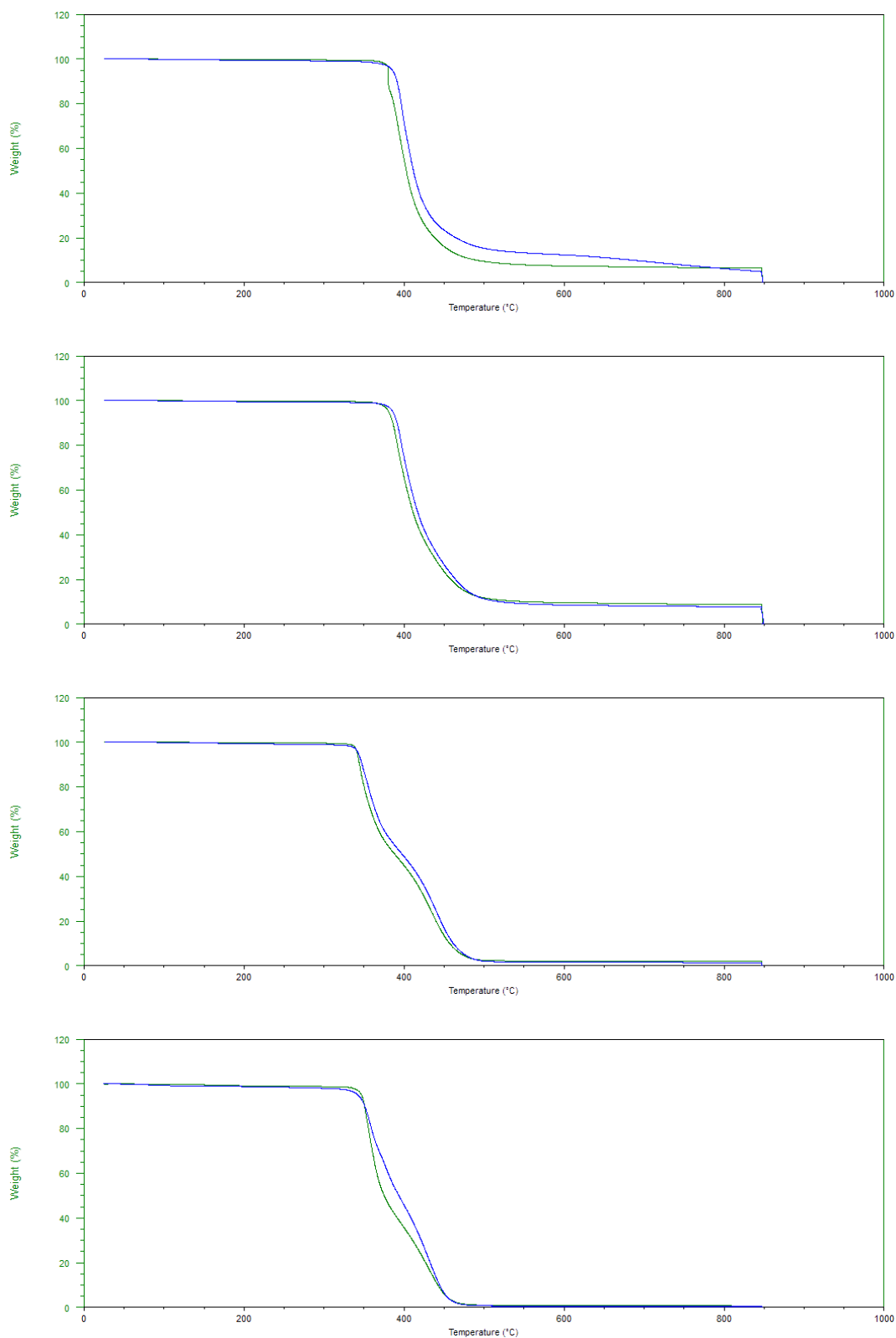
Koodi	Kiilto			Lab-sävy						
	Alkuarvo	Päivä	Loppuarvo	L0	a0	b0	Päivä	L	a	b
K30	117,5	20	117,4	87,0	0,1	1,3	20	86,1	-1,1	8,3
K31	12,1	20	23,3	82,9	0,1	1,3	20	83,2	-0,8	8,0
K43	118,9	20	111,2	86,7	0,1	1,3	20	85,3	-1,2	10,9
K44	19,6	20	19,1	85,0	0,1	1,4	20	84,1	-0,9	8,6
K45	120,2	20	116,4	86,7	0,1	1,3	20	84,7	-1,4	14,4
K46	84,7	10	60,3	86,4	0,0	1,5	10	82,1	-3,0	32,2
K47	123,2	15	119,7	86,2	0,0	1,6	15	83,1	-2,1	22,2
K48	120,2	20	116,7	86,7	0,1	1,3	20	84,1	-1,3	16,5
K49	120,3	10	115,7	86,7	-0,1	1,7	10	81,2	-2,2	36,2
K50	122,8	10	115,5	86,5	-0,1	1,7	10	80,2	-2,6	42,8
<b>H5</b>										
K33	115,2	20	114,4	86,3	0,1	1,4	20	86,0	-0,5	3,4
<b>H6</b>	123,4	20	123,0	86,4	-0,2	2,2	20	86,5	-0,3	2,7
<b>H7</b>										
K34	117,2	20	117,5	86,7	0,1	1,5	20	86,9	0,0	1,7
<b>H10</b>										
K61	125,3	20	123,6	86,6	0,1	1,2	20	86,4	-0,1	2,2
<b>H9</b>										
K53	91,3	20	79,8	83,6	0,1	1,7	15	79,1	-0,7	22,8
K54	70,7	10	61,4	82,9	0,0	2,1	10	73,9	1,1	41,9
<b>H2</b>										
K55	122,8	20	121,7	86,8	0,1	1,2	20	86,2	3,2	7,1
<b>H2</b>										
K56	121,3	20	121,3	86,9	0,1	1,2	20	86,3	-1,0	6,9
K57	123,5	20	120,4	86,8	0,1	1,3	20	85,9	-1,1	8,2
K58	124,5	20	121,8	86,9	0,1	1,2	20	86,7	-0,7	4,6
K59	124,3	20	121,3	86,8	0,2	1,0	20	85,8	-1,2	9,0
K60	124,2	20	122,2	86,8	0,1	1,2	20	86,3	-0,9	6,0

Taulukko III (1/2). Hilaristikot kalvolle 7 vrk + vesirasitus 1 vrk, sekä 14 vrk, H = harjaus, T = teippi. 2,0 N pudotuskukoe edestä kalvolle 14 vrk. Taivutuskokeet kalvolle 14 vrk kartiotuurnalla ja käsin taittamalla. Kiillon, värin ja kovuuden muutokset välittömästi vesirasituksen jälkeen.

Koodi	Hilaristikot				Isku	Taivutuskokeet		Vesirasitusmuutokset		
	Vesirasitus		14 vrk		14 vrk	14 vrk		7 vrk + rasitus 1 vrk		
<b>H1</b>	<b>H</b>	<b>T</b>	<b>H</b>	<b>T</b>	<b>2,0 N</b>	<b>Taitos</b>	<b>Kartiotuurna</b>	<b>Kiilto</b>	<b>Väri</b>	<b>Kovuus</b>
K1	1	1	0	0	*2*	5	5	-3	-3	0
K2	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
K3	0	0	0	0	0	5	4	0	0	0
K4	5	5	4	5	*4*	5	5	+K	0	0
K5	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
K6	1	1	0	0	0	5	5	0	0	0
K7	0	*0*	0	0	0	0	5	0	0	0
K8	1	1	0	0	0	0	5	0	0	0
K9	1	*1*	0	0	*2*	5	5	0/-1	0	0
K10	0	0	0	0	*4*	5	5	0	0	0
K11	1	2	4	5	*3*	5	5	0	0	0
K12	0	*0*	1	3	4	5	5	0	0	0
K13	0	*0*	0	*0*	0	1	5	0	0	0
K14	0	0	0	0	0	1	5	0	0	-1
K15	0	0	0	*0*	*0*	5	5	0	0	0
K17	5	5	5	5	4	5	5	-2	-2	0
K18	0	1	1	3	2	5	5	0/-K	0	0
K19	0	*0*	0	0	0	0	5	0	0	0
K20	0	*1*	4	5	2	5	5	0/+K	0	0
K21	3	4	3	4	5	5	5	0	0	0
<b>H2</b>										
K22	0	0	0	0	0	0	0	0/+K	0	0
K23	0	*0*	0	0	0	0	0	0	0	-1
K24	0	0	0	0	0	0	0	+K	0	-1
K25	0	*0*	0	0	0	1	5	0	0	0
K26	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
K27	1	1	0	5	0	0	5	0	0	-1
K28	0	0	0	1	0	0	0	-1	-1	-2
K29	0	0	0	0	0	0	5	-2	-2	0
K35	0	2	0	0	0	0	0	0	0	-1
K36	0	*0*	0	0	0	0	5	0	0	0
K37	0	0	0	0	0	0	5	-1	0	-1
K38	0	0	0	0	1	5	5	-1	0	-1
K39	0	0	0	0	0	1	5	0	0	0
K41	0	0	0	1	1	5	5	-2	-1	-2
K42	2	4	3	4	*2*	5	5	0	-1	-2

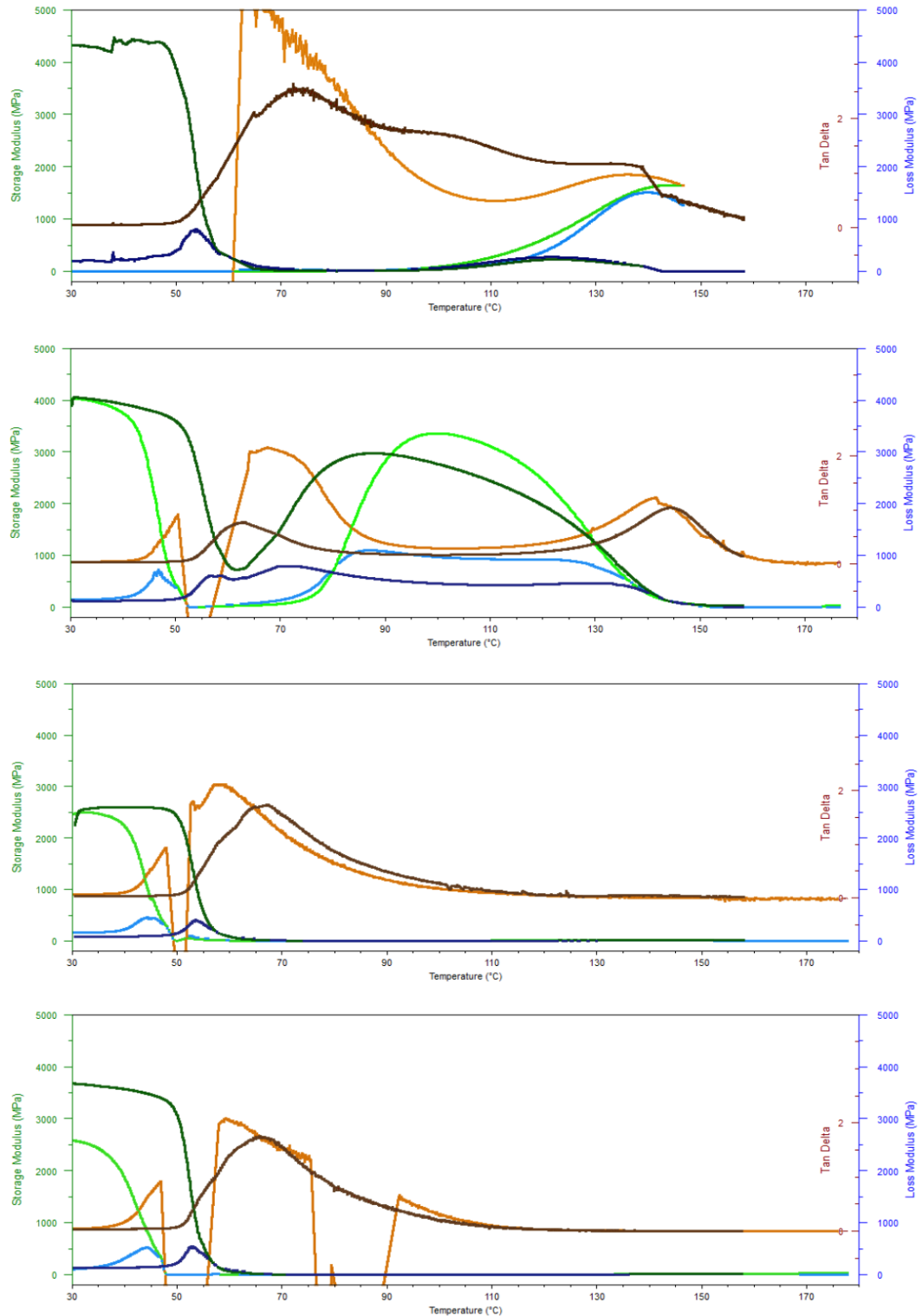
Taulukko III (2/2). Hilaristikot kalvolle 7 vrk + vesirasitus 1 vrk, sekä 14 vrk, H = harjaus, T = teippi. 2,0 N pudotusiskukoe edestä kalvolle 14 vrk. Taivutuskokeet kalvolle 14 vrk kartiotuurnalla ja käsin taittamalla. Kiillon, värin ja kovuuden muutokset välittömästi vesirasituksen jälkeen.

Koodi	Hilaristikot				Isku	Taivutuskokeet		Vesirasitusmuutokset		
	Vesirasitus		14 vrk		14 vrk	14 vrk		7 vrk + rasitus 1 vrk		
<b>H1</b>	<b>H</b>	<b>T</b>	<b>H</b>	<b>T</b>	<b>2,0 N</b>	<b>Taitos</b>	<b>Kartiotuurna</b>	<b>Kiilto</b>	<b>Väri</b>	<b>Kovuus</b>
K30	0	*0*	0	0	0	0	1	-1	-1	-2
K31	0	*0*	0	0	0	0	1	V->P	0	-1
K43	1	5	4	5	0	0	0	-2	-1	-2
K44	4	5	2	3	0	0	0	0	0	-2
K45	5	5	3	5	0	0	5	-1	-1	-2
K46	4	5	0	0	0	0	0	-1	-1	-2
K47	4	5	0	1	0	0	0	-1	0	-2
K48	4	5	5	5	0	0	2	0	-1	-2
K49	5	5	0	0	0	1	2	n/a	n/a	-2
K50	5	5	0	3	0	0	2	0	0	-2
<b>H5</b>										
K33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>H6</b>	1	1	1	2	0	3	3	K+	-1	-2
<b>H7</b>										
K34	0	0	1	1	0	0	5	0	0	-1
<b>H10</b>										
K61	5	5	3	5	0	0	0	0	0	-1
<b>H9</b>										
K53	5	5	3	4	*3*	1	5	0	0	-1
K54	5	5	3	4	5	5	5	0	0	0
<b>H2</b>										
K55	0	4	2	5	0	1	5	0	0	0
<b>H2</b>										
K56	5	5	0	5	*1*	5	5	-1	0	0
K57	0	0	0	3	0	5	5	0	0	0
K58	0	0	0	4	1	5	5	+K	-1	0
K59	4	5	5	5	*1*	1	5	0	0	0
K60	1	3	2	5	0	5	5	+2K	-1	0

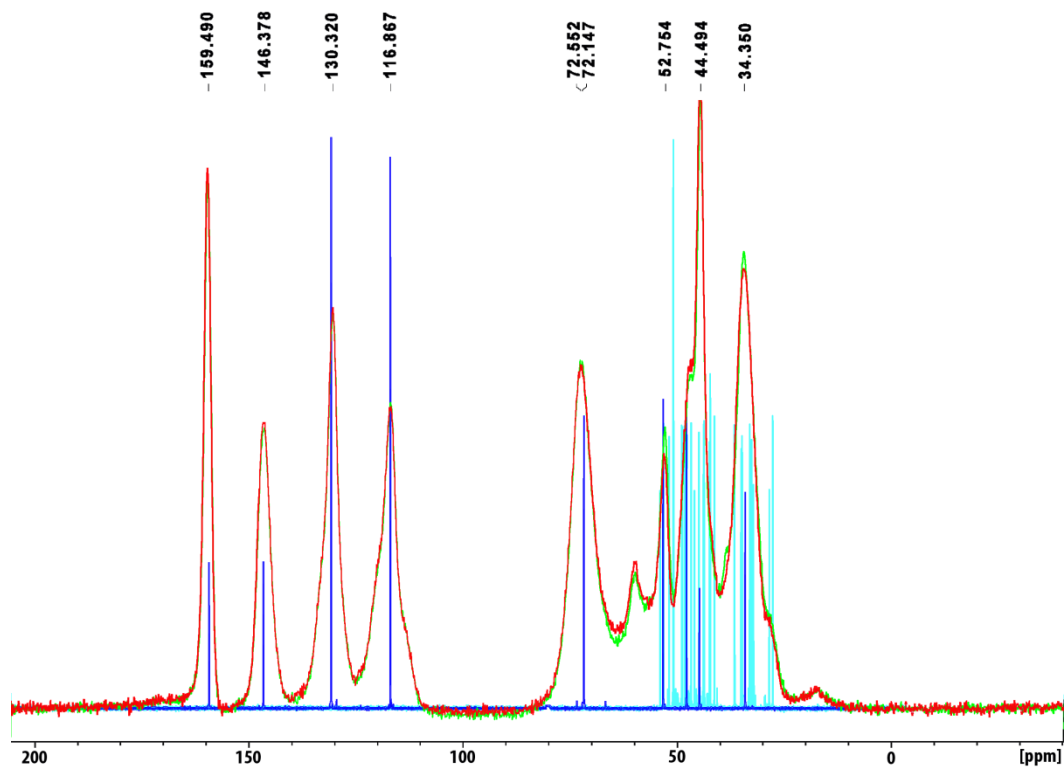
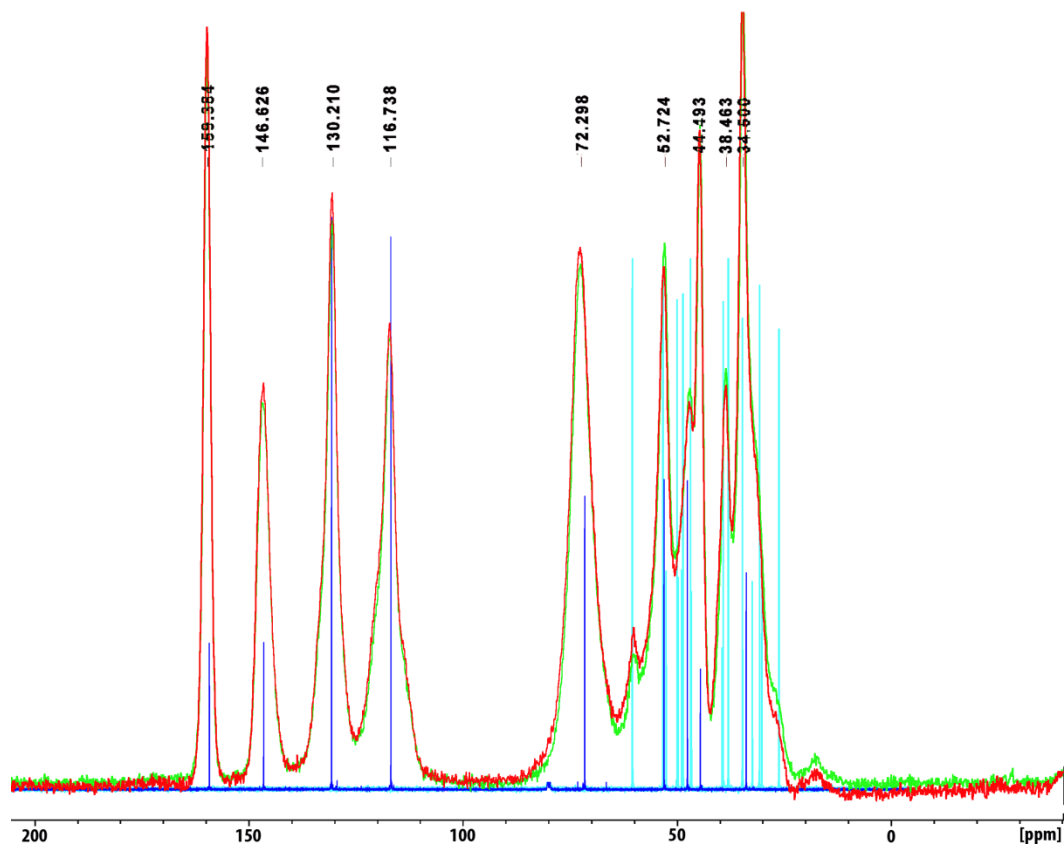


Kuva I. Ylhäältä lukien näytteiden K4, K11, K25 ja K42 TGA-kuvaajat. 1 vrk käyrät on merkitty vihreällä ja 14 vrk käyrät sinisellä.

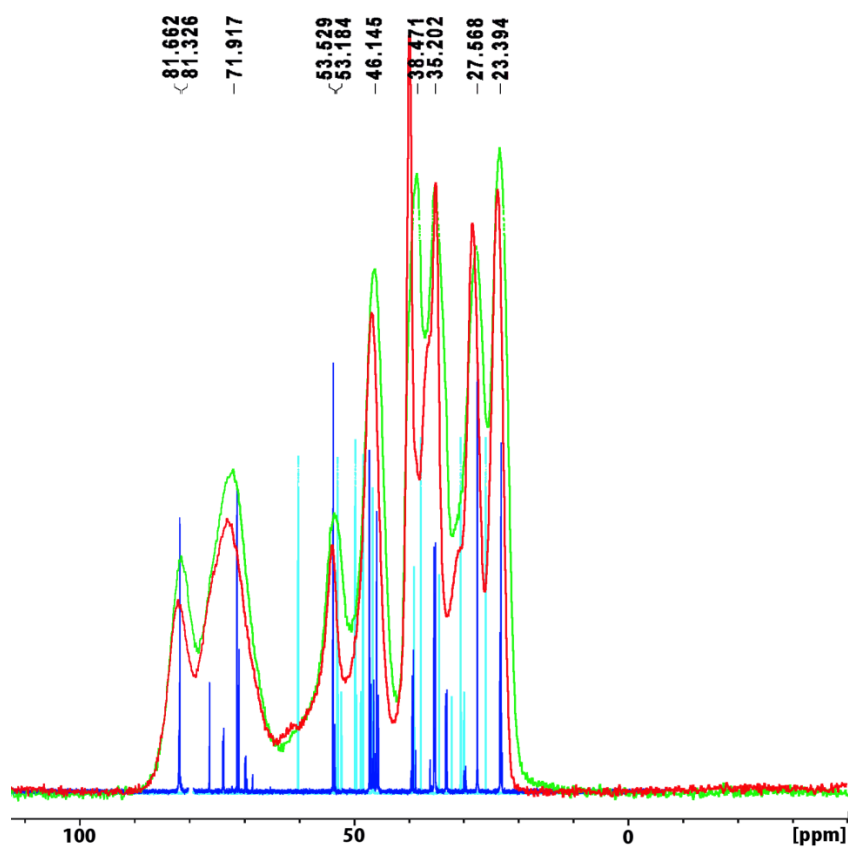
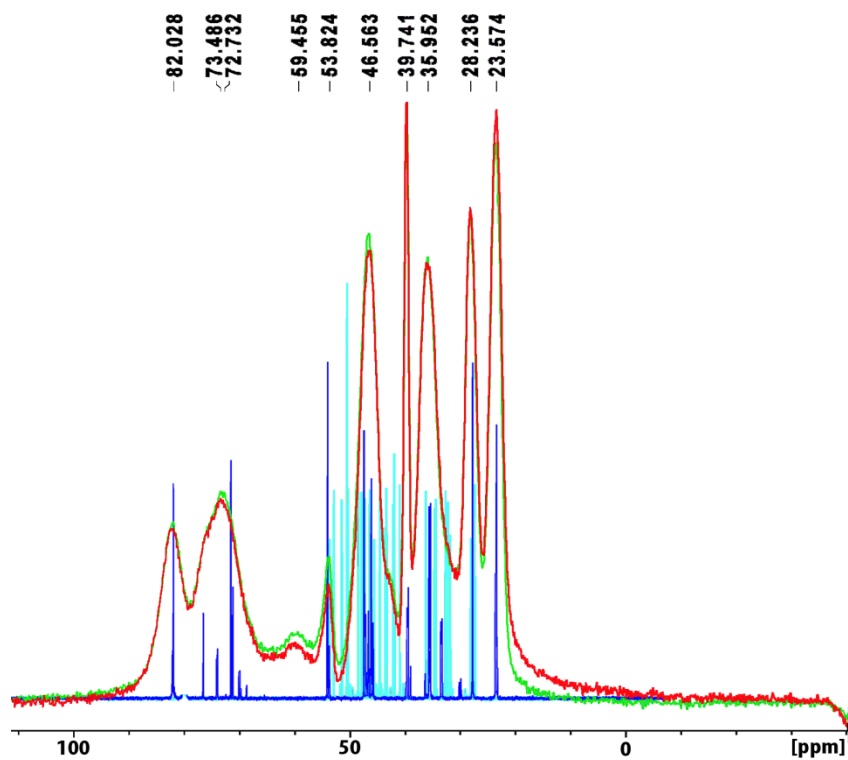




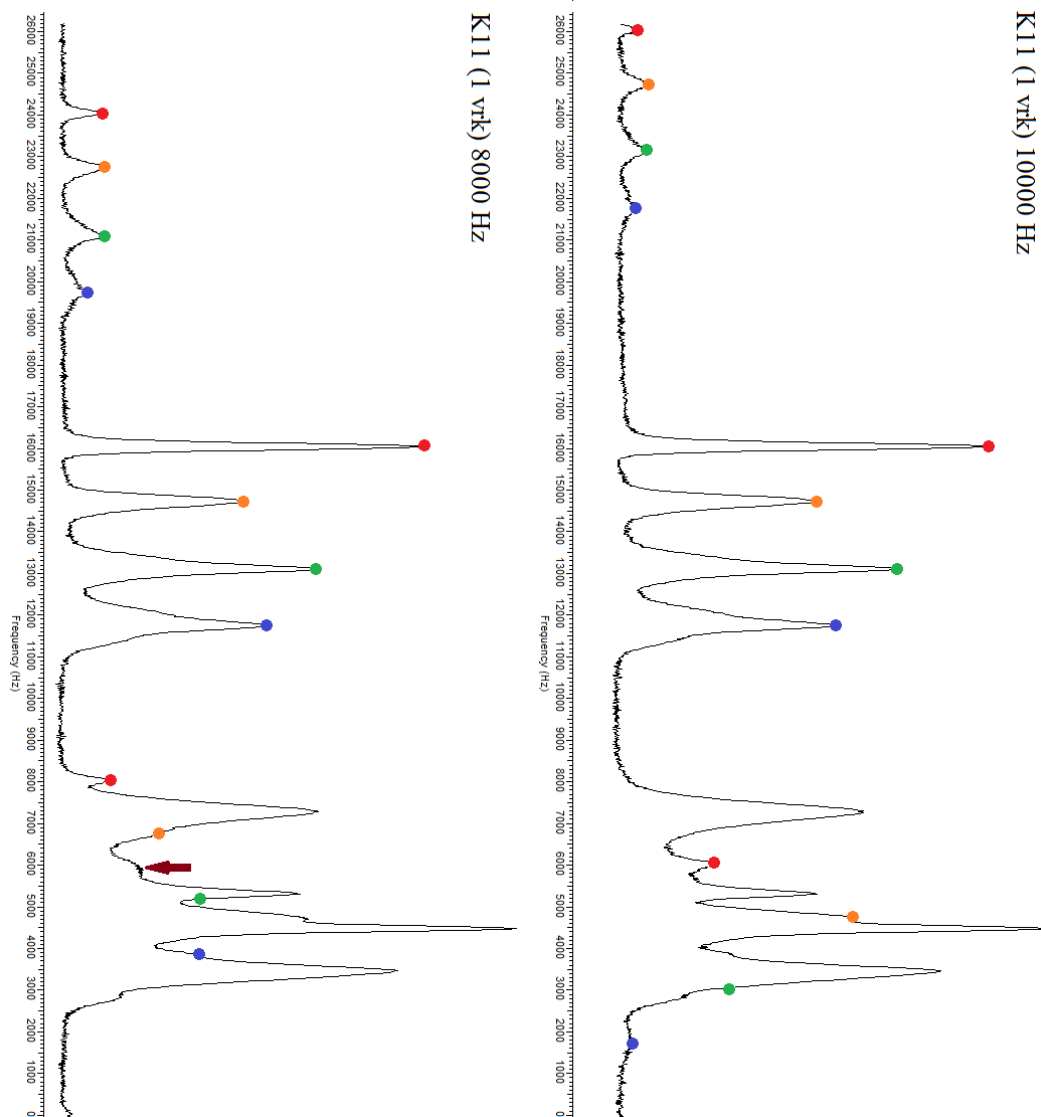
Kuva II. Ylhäältä lukien näytteen K4, K11, K25 ja K42 DMA-kuvaajat. Vaaka-akselilla  $T = 30 \dots 180$  °C ja pystyakselilla varasto- ja häviömoduulit -200...5000 MPa ja  $\tan \delta$  -1...4. Varastomoduli  $E'$  on merkitty vihreällä, häviömoduli  $E''$  sinisellä ja  $\tan \delta$  ruskealla, joissa vaalea sävy kuvaa 1 vrk kovettuneita näytteitä ja tumma sävy 14 vrk kovettuneita näytteitä.



Kuva III. Näytteiden K4 ja K11 NMR-spektrit. 1 vrk spektrit on merkitty vihreällä, 14 vrk spektrit punaisella, DGEBA:n spektri sinisellä ja amiinikovettimien spektri vaaleansinisellä.



Kuva IV. Näytteiden K4 ja K11 NMR-spektrit. 1 vrk spektrit on merkitty vihreällä, 14 vrk spektrit punaisella, DGEBA:n spektri sinisellä ja amiinikovettimien spektri vaaleansinisellä.



Kuva V. ssNMR-spektri 1 vrk kovettuneesta K11-näytteestä 8000 Hz sekä 10000 Hz pyöritystaajuudella. 165...110 ppm (16500...11000 Hz) alueella sijaitsevat piikit tuottavat heijastukset värillisten pisteiden osoittamiin kohtiin, jolloin signaali kyseisellä taajuudella voimistuu. Viininpunainen nuoli osoittaa 60 ppm piikin sijainnin.

SIGMA-ALDRICH

KÄYTTÖTURVALLISUUSTIEDOTE

Asetuksen (EY) N:o 1907/2006 mukaisesti  
Versio 5.2 Muutettu viimeksi 09.01.2015  
Päiväys 19.04.2015

sigma-aldrich.com

KOHTA 1: Aineen tai seoksen ja yhtiön tai yrityksen tunnistustiedot

1.1	Tuotetunnisteen Kaupan nimi	: Bisphenol A diglycidyl ether
	Tuotenumero	: D3415
	Tuotemerkki	: Sigma
	INDEX-Nro.	: 603-073-00-2
	REACH-nro	: Tälle aineelle ei ole rekisteröintinumeroa, sillä tämä aine tai sen käyttö ovat rekisteröinnin ulkopuolella, vuositaitteen käyttö ei vaadi rekisteröintiä tai rekisteröintiä kaavallaan vasta myöhemmän määräraikaan mennessä.
	CAS-Nro.	: 1675-54-3
1.2	Aineen tai seoksen merkitykselliset tunnistetut käytöt ja käytöt, joita ei suositella	
	Tunnistettut käytöt/avat	: Laboratoriokeimikaaleja, Aineiden valmistus
1.3	Käyttöturvallisuustiedotteen toimitettujen tiedot	
	Yritys	: Sigma-Aldrich Finland Oy Bulevardi 7 FI-00120 HELSINKI
	Puhelin	: +358 9 350 9250
	Telefax	: +358 9 350 92555
	Sähköpostiosoite	: eurtechserv@sigma.com
1.4	Hätäpuhelinnumero	: Hätänumero : Myrkyystietokeskus 358 9 4711

KOHTA 2: Vaaran yksilöinti

2.1	Aineen tai seoksen luokitus	
	Luokitus säädöksen (EC) No 1272/2008 mukaisesti.	
	Ilmoitus (Luokka 2), H315	
	Silmä-ärsytys (Luokka 2), H319	
	Ihon herkistyminen (Luokka 1), H317	
	Tässä kohdassa mainittujen H-lausekkeiden täydelliset tekstit ovat kohdassa 16.	
	EU-direktiivin 67/548/ETY tai 1999/45/EY mukainen luokitus	
	R43	
	R36/38	
	Xi	
	Ärsyttävä	
	Tässä kohdassa mainittujen R-lausekkeiden täydelliset tekstit ovat kohdassa 16.	
2.2	Merkinnät	
	Etiketointi säädöksen (EC) No 1272/2008 mukaisesti.	
	Varoitusmerkki	
	Huomiosana	Varoitus
	Vaaraohje (et)	Ärsyttää ihoa.
	H315	Voi aiheuttaa allergisen ihoreaktion.
	H317	Ärsyttää voimakkaasti silmiä.
	H319	
	Sigma - D3415	

Ennaltaehkäiseväohje (et)  
P280  
P305 + P351 + P338

Käytä suojakäsineitä.  
Jos KEMIKAALIA JOUTUU SILMIIN: Huuhdo huolellisesti vedellä usean minuutin ajan. Poista piliolinssi, jos sen voi tehdä helposti. Jatka huuhdomista.

Täydentävät vaaralausekkeet ei yhtiön

Muut vaaratekijät

Tämä aine/seos ei sisällä komponentteja, joiden katsotaan olevan joko pysyvä, bioakkumulatiivista ja myrkyllisiä (PBT) tai erittäin pysyvä ja erittäin bioakkumulatiivista (vPvB) 0,1 %:n tai korkeammalla tasolla.

HTA 3: Koostumus ja tiedot aineosista

Aineet	: 4,4'-Isopropylidenediphenol diglycidyl ether
Synonyymit	BADGE 2,2-Bis[4-(glycidyloxy)phenyl]propane D.E.R.™ 332
Kaava	: C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>
Molekyylipaino	: 340,41 g/mol
CAS-Nro.	: 1675-54-3
EY-Nro.	: 216-823-5
INDEX-Nro.	: 603-073-00-2
Vaaralliset ainesosat Säätönsksen (EC) No 1272/2008 mukaisesti	
Aineosa	Luokitus
2,2'-[1-Methyletylidene]bis[4,4'-phenyleneoxymethylene]bisoxirane	
CAS-Nro.	Skin Irrit. 2; Eye Irrit. 2; Skin
EY-Nro.	Sens. 1; H315; H317; H319
INDEX-Nro.	
	<= 100 %
	Pitoisuus

Aineosa	Luokitus	Pitoisuus
2,2'-[1-Methyletylidene]bis[4,4'-phenyleneoxymethylene]bisoxirane		
CAS-Nro.	1675-54-3	
EY-Nro.	216-823-5	Xi, R36/38 - R43
INDEX-Nro.	603-073-00-2	
		<= 100 %

Tässä osassa mainittujen H- lausekkeiden ja R- fraasin koko teksti, katso osa 16

HTA 4: Ensiaputoimenpiteet

Ensiaputoimenpiteiden kuvaus	
Erityiset ohjeet	
Oletava yhteys iäkkäisiin. Näytettävä tätä käyttöturvallisuustiedotetta hoitavalle iäkkäälle.	
Hengitettynä	
Jos tuotetta on hengitetty, potilas on siirrettävä raittiin ilmaan. Jos potilas ei hengitä, hänelle annetaan teko hengitystä. Oletava yhteys iäkkäisiin.	
Iholle saatuna	
Roiskeet huuhdeltava saippualla ja runsaalla vedellä. Oletava yhteys iäkkäisiin.	
Silmäkosketus	
Roiskeet huuhdeltava huolellisesti runsaalla vedellä vähintään 15 minuutin ajan sekä oletava yhteys iäkkäisiin.	



d)	pH	Tietoja ei ole käytettävissä
e)	Sulamis- tai jäätymispiste	Sulamispiste/sulamislue: 40 °C
f)	Kiehumispiste ja kiehumislue	Tietoja ei ole käytettävissä
g)	Leimahduspiste	Tietoja ei ole käytettävissä
h)	Haittumisnopeus	Tietoja ei ole käytettävissä
i)	Syttyvyys (klinteit aineet, kaasut)	Tietoja ei ole käytettävissä
j)	Yin/ain syttyvyys- tai räjähdysraja	Tietoja ei ole käytettävissä
k)	Höyrynpaine	Tietoja ei ole käytettävissä
l)	Höyryntiheys	Tietoja ei ole käytettävissä
m)	Suhteellinen tiheys	1,16 g/cm3 ssä 25 °C
n)	Vesiliukoisuus	Tietoja ei ole käytettävissä
o)	Jakautumiskerroin: n-oktanolivesi	Tietoja ei ole käytettävissä
p)	Iteesytyisiämpötila	Tietoja ei ole käytettävissä
q)	Hajoaamisämpötila	Tietoja ei ole käytettävissä
r)	Viskositeetti	Tietoja ei ole käytettävissä
s)	Räjähävyys	Tietoja ei ole käytettävissä
t)	Hapettavaus	Tietoja ei ole käytettävissä

9.2 Muu turvallisuusohje

Tietoja ei ole käytettävissä

KOHTA 10: Stabiiliisuus ja reaktiivisuus

10.1	Reaktiivisuus	Tietoja ei ole käytettävissä
10.2	Kemiallinen stabiiliisuus	Stabiili suositeltavissa varasto-olosuhteissa.
10.3	Vaarallisten reaktioiden mahdollisuus	Tietoja ei ole käytettävissä
10.4	Välitettävät olosuhteet	Tietoja ei ole käytettävissä
10.5	Yhteensopimattomat materiaalit	Voimakkaat hapettimet
10.6	Vaaralliset hajoaistuotteet	Muut haitalliset hajoaistuotteet - Tietoja ei ole käytettävissä
		Tulipalon sattuessa katso kohta 5

KOHTA 11: Myrkyllisyyteen liittyvät tiedot

11.1	Tiedot myrkyllisistä vaikutuksista
	Välitön myrkyllisyys
	LD50 Suun kautta - Rota -> 4,000 mg/kg

LD50 Ihon kautta - Kani - 20,000 mg/kg  
Huomautuksia: Käytettyminen: Unehäiriäisyä (Yleisiä masentunutta toimintaa). Ripuli Ravitsemus- ja kokonaismetabolismi: Painonpudomista ja heikentyneitä painonkertymistä.

Ihosyövyttävyyssihoärsyyys

Tietoja ei ole käytettävissä  
Vakava silmävaurio/silmä-ärsyyys

Tietoja ei ole käytettävissä  
Hengitysteiden tai ihon herkistyminen

Sukusolujen perimää vaurioittavat vaikutukset

Hiiiri  
DNA-vaurio

Syöpää aiheuttavat vaikutukset

Syöpää aiheuttavat vaikutukset - Hiiiri - Iho  
Kasvaimia synnyttävä: Karsinogeeninen RTECS kriteerien mukaan. Maks. Kasvaimia. Kasvaimia synnyttävät vaikutukset: Munasarjakasvaimia.

Syöpää aiheuttavat vaikutukset - Hiiiri - Iho  
Kasvaimia synnyttävä: Karsinogeeninen RTECS kriteerien mukaan. Endokriini: Kilpirauhasen kasvaimia.

Syöpää aiheuttavat vaikutukset - Hiiiri - Iho  
Kasvaimia synnyttävä: Karsinogeeninen RTECS kriteerien mukaan. Iho ja siihen liittyvät osat: Muut: Kasvaimia.

IARC: 3 - Ryhmä 3: Ei pystytä luokittelemaan ihmisille syöpää aiheuttavuuden mukaan (2,2'-(1-Metyyliylidene)bis(4,1'-phenyleneoxyethyleni)bisoxirane)

Lisäanalyysille vaaralliset vaikutukset

Tietoja ei ole käytettävissä

Elinkehon myrkyllisyys - kerta-altistuminen

Tietoja ei ole käytettävissä

Elinkehon myrkyllisyys - toistuva altistuminen

Tietoja ei ole käytettävissä

Aspiraatiovaara

Tietoja ei ole käytettävissä

Muut tiedot

RTECS: TX3800000

Mikäli tiedämme, ei aineen kemiallisia, fyysikaalisia ja toksikologisia ominaisuuksia ole tarkoin tutkittu.

KOHTA 12: Tiedot vaarallisuudesta ympäristölle

12.1	Myrkyllisyys	Tietoja ei ole käytettävissä
12.2	Pysyvyys ja hajonavuus	Tietoja ei ole käytettävissä
12.3	Biokeittvyys	Tietoja ei ole käytettävissä
12.4	Liikkuvuus maaperässä	Tietoja ei ole käytettävissä
12.5	PBT- ja vPvB-avioinnin tulokset	Tämä ainesos ei sisällä komponentteja, joiden katsotaan olevan joko pysyviä, bioakkumuloituvia ja myrkyllisiä (PBT) tai erittäin pysyviä ja erittäin bioakkumuloituvia (vPvB) 0,1 %:n tai korkeammilla tasollia.

12.6 Muut haitalliset vaikutukset

Tietoja ei ole käytettävissä

KOHTA 13: Jätteiden käsittelyyn liittyvät näkökohdat

13.1 Jätteiden käsittelymenetelmä

Tuote

Viljäämät ja ei-kierätyt luokset on toimitettava hyväksytylle jätetuotollikkeelle. Aine sekoitetaan palavaan luottimeen ja poltetaan laitteistolla, jossa on jalkipoliti ja kaasunpesujärjestelmä.

Liikautunut pakkaus

Hävitettävä kuten käyttämätön tuote.

KOHTA 14: Kuljetustiedot

14.1 YK-numero

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

14.2 Kuljetuksessa käytettävä virallinen nimi

ADR/RID: Ei vaarallisia aineita

IMDG: Not dangerous goods

IATA: Not dangerous goods

14.3 Kuljetuksen vaarialuokka

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

14.4 Pakkausryhmä

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

14.5 Ympäristövaarat

ADR/RID: ei

IMDG Marine pollutant: no

IATA: no

14.6 Erityiset varotoimet käyttäjälle

Tietoja ei ole käytettävissä

KOHTA 15: Lainsäädäntöä koskevat tiedot

Tämä käyttöturvallisuustiedote täyttää Asetuksen (EY) N:o 1907/2006 vaatimukset.

15.1 Nimennäisesti aineita tai seosta koskevat turvallisuus-, terveys- ja ympäristöasennukset tai -lainsäädäntö

Tietoja ei ole käytettävissä

15.2 Kemikaaliturvallisuusarviointi

Tälle tuotteelle kemiallisia turvallisuusarvioita ei tehty

KOHTA 16: Muut tiedot

Kohdissa 2 ja 3 mainittujen H-ausekkeiden täydelliset tekstit.

Eye Irrit.

H315

H317

H319

Skin Irrit.

Skin Sens.

R-ausekkeiden koko teksti, johon viitataan kohdissa 2 ja 3

XI

R36/38

R43

Sigma - D3415

Sivu 7 / 8

Sigma - D3415

Sivu 8 / 8

Lisäinfoja

Copyright 2014 Sigma-Aldrich Co. LLC. Licensi myöntää rajoittamattoman kopiointin vain sisältöön.

Ylläolevat tiedot ovat tämänhetkisen tietämyksen mukaan oikeita, mutta niitä voidaan käyttää vain ohjeellisesti.

Tämän dokumentin sisältö perustuu tämänhetkiseen tietämykseen ja se soveltuu tuotteen huomioiden asianmukaiset turvaliikennepöytäkirjat. Se ei takaa tuotteen ominaisuuksia. Sigma ei vastaa mikäänlaisista tuotteiden käsittelyistä aiheutuneista vahingoista.

Lisätiedot ja myyntihendot löytyvät laskun tai lähetyslistan takapuolelta tai osoitteesta [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com).



SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

KÄYTTÖTURVALLISUUSTIEDOTE

Asetuksen (EY) N:o 1907/2006 mukaisesti  
Versio 5.2 Muutettu viimeksi 09.06.2014  
Päiväys 19.04.2015

KOHTA 1: Aineen tai seoksen ja yhtiön tai yrityksen tunnistetiedot

- 1.1 Tuotetunnisteet  
Kauppanimi : 1-(2-Aminoethyl)piperazine

Tuotenumero : A55209  
Tuotemerkki : Aldrich  
INDEX-Nro. : 612-105-00-4  
REACH-nro. : Tälle aineelle ei ole rekisteröintinumeroa, sillä tämä aine tai sen käyttö ovat rekisteröinnin ulkopuolella, vuositteen käyttö ei vaadi rekisteröintä tai rekisteröintä kaavallaan vasta myöhempään määrääkään mennessä.

CAS-Nro. : 140-31-8

- 1.2 Aineen tai seoksen merkitykselliset tunnistetut käytöt ja käytöt, joita ei suositella

Tunnistettut käytöt : Laboratoriotekniikkaa, Aineiden valmistus

- 1.3 Käyttöturvallisuustiedotteen toimittajan tiedot

Yritys : Sigma-Aldrich Finland Oy  
Bulevardi 7  
FI-00120 HELSINKI  
Puhelin : +358 9 350 9250  
Telefax : +358 9 350 92555  
Sähköpostiosoite : euresherv@sal.com

- 1.4 Häätöpuhelinnumero

Hätänumero : Myrkyystietokeskus 358 9 4711

KOHTA 2: Vaaran yksilöinti

- 2.1 Aineen tai seoksen luokitus

Luokitus säädöksen (EC) No 1272/2008 mukaisesti.

Välitön myrkyllisyys, Suun kautta (Luokka 4), H302

Välitön myrkyllisyys, Ihon kautta (Luokka 3), H311

Ihossyövyttävyys (Luokka 1B), H314

Ihon nekrotyyminen (Luokka 1), H317

Krooninen myrkyllisyys vesieläille (Luokka 3), H412

Tässä kohdassa mainittujen H-lausekkeiden täydelliset tekstit ovat kohdassa 16.

EU-direktiivin 67/548/ETY tai 1999/45/EY mukainen luokitus

C Syövyttävä R34

Xn Haitallinen R21/22

R43

R52/53

2.2 Merkinnät

Tässä kohdassa mainittujen R-lausekkeiden täydelliset tekstit ovat kohdassa 16.

Etiketöinti säädöksen (EC) No 1272/2008 mukaisesti.

Varoituksenmerkki



Huomiosana

Vaara

Aldrich - A55209

Sivu 1 / 8

Vaaraohje (e)

H302  
H311  
H314  
H317  
H412  
Ennaltaehkäiseväohje (e)  
P273  
P280  
P305 + P351 + P338

P310

Täydentävät vaaralausekkeet  
Muut vaaratekijät - ei yhtään

P310  
Ota välittömästi yhteys MYRKYYSTIETOESKUKSEEN tai lääkäriin.

Täydentävät vaaralausekkeet  
Muut vaaratekijät - ei yhtään

- 2.3

KOHTA 3: Koostumus ja tiedot aineosista

- 3.1

Aineet : C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>  
Kaava :  
Molekyylipaino : 129.20 g/mol  
CAS-Nro. : 140-31-8  
EY-Nro. : 205-411-0  
INDEX-Nro. : 612-105-00-4

Vaaralliset ainesosat Säätönsäätö (EC) No 1272/2008 mukaisesti

Aineosa	Luokitus	Pitoisuus
2-Piperaziin-1-ylethyylamine		
CAS-Nro.	140-31-8	Acute Tox. 4; Acute Tox. 3;
EY-Nro.	205-411-0	Skin Corr. 1B; Skin Sens. 1;
INDEX-Nro.	612-105-00-4	Aquatic Chronic 3; H302, H311, H314, H317, H412

Vaaralliset ainesosat Säätönsäätö (EC) No 1272/2008 mukaisesti

Aineosa	Luokitus	Pitoisuus
2-Piperaziin-1-ylethyylamine		
CAS-Nro.	140-31-8	C. R21/22 - R34 - R43 -
EY-Nro.	205-411-0	R52/53
INDEX-Nro.	612-105-00-4	

Tässä osassa mainittujen H-lausekkeiden ja R-fraasien koko teksti, katso osa 16

KOHTA 4: Ensiapuohjeet

- 4.1 Ensiapuohjeiden kuvaus

Erityiset ohjeet  
Oletettava yhteys lääkäriin. Näytettävä tätä käyttöturvallisuustiedotetta hoitavalle lääkäriin.

Hengitettynä  
Jos tuotetta on hengitetty, polttas on siirrettävä raittiiseen ilmaan. Jos polttas ei hengitä, hänelle annetaan  
teko hengitystä. Oletettava yhteys lääkäriin.

Iholle saatuna

Riisu saastuneet vaatteet ja kengät välittömästi. Poistat huuhdeltava saippualla ja runsaalla vedellä.

Polttas viedään välittömästi sairaalaan. Oletettava yhteys lääkäriin.

Aldrich - A55209

Sivu 2 / 8

<b>Silmäkosketus</b> Riskeet huuhdeltava huojellisesti runsaalla vedellä vähintään 15 minuutin ajan sekä otettava yhteys lääkäriin.	
<b>Nieltyinä</b> Ei saa oksennuttaa. Tajuuttomalle henkilölle ei saa koskaan antaa mitään suun kautta. Suu huuhdellaan vedellä. Olettava yhteys lääkäriin.	
4.2	Tähtoisimmät oireet ja vaikutukset, sekä välittömät että viivästyneet
Tärkeimmät oireet ja vaikutukset kuvataan etikeissä (katso kohta 2.2) ja /tai kohta 11	
4.3	Mahdollisesti tarvittavaa välitöntä lääketieteellistä apua ja erityisohitoa koskevat ohjeet
tietoja ei ole käytettävissä	
<b>KOHTA 5: Palontorjuntatoimenpiteet</b>	
5.1	<b>Sammutusaineet</b>
<b>Soveltuvat sammutusaineet</b>	
Käytetään vesisumua, alkoholin kestävää vaahtoa, jauhetta tai hiilidioksidia.	
5.2	<b>Alueesta tai seoksesta johtuvat erityiset vaarat</b>
Hiilidioksidit, typidioksidit (NOx)	
5.3	<b>Palontorjuntaa koskevat ohjeet</b>
Mikäli tappeellista käytettävä painelimalaiteita tulipalon sammutuksessa.	
5.4	<b>Lisätietoja</b>
Vesisuihkua voidaan käyttää avaamattomien säiliöiden jäähdyttämiseen.	
<b>KOHTA 6: Toimenpiteet onnettomuuspäästöissä</b>	
6.1	<b>Varoimenpiteet, henkilönsuojaimet ja menettely hätätilanteessa</b>
Käytettävä hengityssuojainta. Vältettävä höyryjen/huuruun/kaasun hengittämistä. Huuhdeltava nittävasiä ilmanvaihdosta. Poistettava kaikki sytytyslaitteet. Evakuotava henkilökuuta turvallisii alueisiin. Varottava, etteivät höyryt väkevöidy muodostaen räjähtäviä pitoisuuksia. Höyryt voivat kerääntyä tilojen alaosiin.	
6.2	<b>Henkilökohtainen suojaus, katso kohta 8.</b>
6.2	<b>Ympäristöön kohdistuvat varoitimet</b>
Estä lisävuodot ja läikleet, jos on turvallisita tehdä niin. Estettävä tuotteen pääsy viemäristöön. Vältettävä päästämistä ympäristöön.	
6.3	<b>Suojalähteitä ja puhdistusta koskevat menetelmät ja -välineet</b>
Vuoio pysäytään ja kerätään sähköm ääräysten mukaisesti suojatula imurilla tai kostealla lakaisulla ja siirretään astiaan hävettäväksi paikallisten ja kansallisten säännösten mukaisesti (katso kohta 13).	
6.3	<b>Säilytettävä sopivissa ja suljetuissa säiliöissä hävittämistä varten.</b>
6.4	<b>Viitaukset muihin kohtiin</b>
Hävitystä varten katso kohta 13.	
<b>KOHTA 7: Käsitely ja varastointi</b>	
7.1	<b>Turvallisen käsittelyn edellyttämät toimenpiteet</b>
Varottava kemikaalin joutumista iholle ja silmiin. Vältettävä höyryn tai sumun hengittämistä. Eristettävä sytytyslaitteista - Tupakointi kielletty. Estä varoimenpitein sähköstaattisen varauksen muodostuminen.	
7.2	<b>Katso varoimenpiteet kohdasta 2.2</b>
7.2	<b>Turvallisen varastoinnin edellyttämät olosuhteet, mukaan luettuna yhteensopimattomuudet</b>
Säilytettävä viileässä paikassa. Säilio on pidettävä tiiviisti suljettuna kuivassa ja hyvin ilmastoidussa tilassa. Avatut astiat tulee sulkea huojellisesti ja säilyttää pystyasennossa vuotojen estämiseksi.	
7.3	<b>Erityinen loppukäyttö</b>
Osassa käyttöehtokutsia, jotka mainitaan kohdassa 1.2, mitään muita erityiskäyttöjä ei edellytetä	

<b>KOHTA 8: Altistumisen ehkäiseminen ja henkilönsuojaimet</b>	
8.1	<b>Valvontaa koskevat muututjat</b>
<b>Altistuksen raja-arvot</b> Ei sisälä aineita, jolle on annettu enimmäispitoisuusrajoja.	
<b>Altistumisen ehkäiseminen</b> Asiammukaiset tekniset torjuntatoimenpiteet	
8.2	<b>Varottava aineen joutumista iholle, silmiin ja vaatteisiin. Kädet pestävä ennen tulkua ja välittömästi tuotteen käsittelyn jälkeen.</b>
<b>Henkilökohtaiset suojaimet</b>	
<b>Silmien tai kasvojen suojaus</b> Tiiviisti asettuvat suojalasit. Kasvosuojain (vähintään 20 cm). Käytä silmien suojaukseen testattuja ja hyväksyttyjä valtion standardien kuten NIOSH (US) tai EN 166 (EU) mukaisia suojaimia.	
<b>Ihonsuojaus</b> Käsiteltäessä käytettävä suojakäsineitä. Käsineet on tarkistettava ennen käyttöä. Käytä oikeaa hankaan poistodienkkä (täi koske hankaan ulkopintaan) välittäkseen ihokosketusta tämän aineen kanssa. Häviä kontaminoituneet käsineet käytön jälkeen voimassa olevien lakien ja hyvien laboratoriolopojen mukaisesti. Pese ja kuivaa kädet. Valittujen suojakäsineiden tulee olla EU-direktiivin 89/686/ETY ja siitä johdetun standardin EN 374 mukaisia.	
<b>Täykosketus</b> Materiaali: Nitrilikumi minimikerospaksuus: 0,11 mm Läpisyalka: 480 min Materiaali testattu:Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Koko M)	
<b>Roske kosketus</b> Materiaali: Nitrilikumi minimikerospaksuus: 0,11 mm Läpisyalka: 480 min Materiaali testattu:Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Koko M)	
<b>tiedotlände:</b> KCL GmbH, D-36124 Elchenzeil, Puhelin +49 (0)6659 87300, Sähköposti sales@kcl.de, Testausmenetelmä: EN374 Jos käsineitä käytetään iluoksessa tai sekoitetaan muiden aineiden kanssa sekä EN 374:stä poikkeavissa olosuhteissa, on otettava yhteyttä EU-hyväksyttyjen käsineiden toimittajaan. Tämä suositus on ainoastaan neuvoaantava ja -tai tarvitsee viralliselta hygieenikolta ja työsuojeluvalluutetulla arvioinnin asiakkaitten erityisilanteen odotetusta käytöstä. Sitä ei pidä tulkita niin, että suositeltaisiin joiain tiettyä skenaarida.	
<b>Kehon suojaus</b> Kemikaaleilla suojaaava kokovartalopuku, Suojavälineiden tyyppi on valittava tietyllä työpaikalla olevan vaarallisen aineen pitoisuuden ja määrän mukaan.	
<b>Hengityksensuojaus</b> Kun riskiarviointi osoittaa, että ilmaa puhdistavat kaasunaamarit ovat asi (US) tai ABEK (EN 14387) hengityspatruunoita. Jos kaasunaamari on ainoa su Käytä kaasunaamareita ja valtion standardien kuten NIOSH (USA) ja CEN(EU) testattuja ja hyväksyttyjä välineitä.	
<b>Ympäristöaltistumisen ehkäiseminen</b> Estä lisävuodot ja läikleet, jos on turvallisita tehdä niin. Estettävä tuotteen pääsy viemäristöön. Vältettävä päästämistä ympäristöön.	

KOHTA 9: Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

9.1

Fysikaalisia ja kemiallisia perusominaisuuksia koskevat tiedot

a)

Olomuoto

Muoto: kirkas, viskoosi, neste  
Väri: väritön

b)

Haju

ammoniakinkaltainen

c)

Hajukynnys

tietoja ei ole käytettävissä

d)

pH

tietoja ei ole käytettävissä

e)

Sulamis- tai jäätymispiste

Sulamispiste/sulamisaue: -19 °C ajan 1.013,0 hPa

f)

Kiehumispiste ja kiehumisaue

218 - 222 °C

g)

Leimahduspiste

92 °C - suljettu kuppi

h)

Haittumisnopeus

tietoja ei ole käytettävissä

i)

Sytyvyys (kiinteät aineet, kaasut)

tietoja ei ole käytettävissä

j)

Ympäristön syttyvyys- tai räjähdysraja

Räjähdyseraja, ylempi: 9,4 %(V)  
Räjähdyseraja, alempi: 1,1 %(V)

k)

Höyrystyneisyys

0,05 hPa ajan 20 °C

l)

Höyryntiheys

5,18

m)

Suhteellinen tiheys

tietoja ei ole käytettävissä

n)

Vesiliukoisuus

100 g/l ajan 20 °C - liukenee

o)

Jakautumiskerron: n-oktanolivesi

log Pow: -1,48 ajan 20 °C

p)

Iltesyttymislämpötila

> 300 °C ajan 1.013 hPa

q)

Hajomislämpötila

tietoja ei ole käytettävissä

r)

Viskositeetti

tietoja ei ole käytettävissä

s)

Räjähdykyky

tietoja ei ole käytettävissä

t)

Hapettavuus

tietoja ei ole käytettävissä

9.2

Muut turvallisuusohje

Hajomisyksikö

9,63 ajan 20,2 °C

Suhteellinen höyryntiheys

5,18

KOHTA 10: Stabiilius ja reaktiivisuus

10.1

Reaktiivisuus

tietoja ei ole käytettävissä

10.2

Kemiallinen stabiilius

Stabiili suositellavissa varasto-olosuhteissa.

10.3

Vaarallisten reaktioiden mahdollisuus

tietoja ei ole käytettävissä

10.4

Välittävät olosuhteet

Kuumuus, liekki ja kipinät.

10.5

Yhteensopimattomat materiaalit

Hapettavat aineet

Aidrich - A55209

Sivu 5 / 8

10.6

Vaaralliset hajomistuotteet

Muut haitalliset hajomistuotteet - tietoja ei ole käytettävissä

Tulipalon sattuessa katso kohta 5

11.1

Tiedot myrkyllisyyteen liittyvät tiedot

Välitön myrkyllisyys

LD50 Suun kautta - rotta - uros - 2.097 mg/kg

LD50 Ihon kautta - kani - uros - 866 mg/kg

Ihossyövyttävyyssihoärsytys

Iho - kani

Tulos: Syövyttävä - 4 h

Vakava silmävaurio/silmä-ärsytys

Silmät - kani

Tulos: Vakavan silmävaurion vaara.

Henkitysteiden tai ihon herkistyminen

Maksimisaatiotesti - marsut

Tulos: Ihokokeus voi aiheuttaa herkistymistä. (OECD TG 406)

Sukusolujen perimää vaurioittavat vaikutukset

Hamsteri

munasarja

Tulos: negatiivinen

hiiri - uros ja naaras

Tulos: negatiivinen

Syöpää aiheuttavat vaikutukset

IARC: Tämä tuote on yksikään aineosa, jota on vähintään 0,1 %, ei ole todennäköinen, mahdollinen tai todistettu syöpää aiheuttava aine IARC:n mukaan.

Lisääntymiselle vaaralliset vaikutukset

Lisääntymiselle vaaralliset vaikutukset - rotta - Suun kautta

Vaikutukset mihin: Spermatuotanto (mukaanluetuna geneettinen materiaali, spermamorfologia, liikkuvuus ja lukumäärä).

tietoja ei ole käytettävissä

Eiinkohtainen myrkyllisyys - kerta-altistuminen

tietoja ei ole käytettävissä

Eiinkohtainen myrkyllisyys - toistuva altistuminen

tietoja ei ole käytettävissä

Aspiratiovaara

tietoja ei ole käytettävissä

Muut tiedot

RTECS: TK8050000

12.1

Myrkyllisyys

Myrkyllisyys kalalle

- 96 h

staatinen testi LC50 - Pimephales promelas (rasvapäämaku) - noin 2.190 mg/l

Myrkyllisyys Daphniale

- 58 mg/l - 48 h

staatinen testi EC50 - Daphnia magna (vesikirppu)

(OECD TG 202)

12.1

Myrkyllisyys

Myrkyllisyys kalalle

- 96 h

staatinen testi LC50 - Pimephales promelas (rasvapäämaku) - noin 2.190 mg/l

Myrkyllisyys Daphniale

- 58 mg/l - 48 h

staatinen testi EC50 - Daphnia magna (vesikirppu)

(OECD TG 202)

12.1

Myrkyllisyys

Myrkyllisyys kalalle

- 96 h

staatinen testi LC50 - Pimephales promelas (rasvapäämaku) - noin 2.190 mg/l

Myrkyllisyys Daphniale

- 58 mg/l - 48 h

staatinen testi EC50 - Daphnia magna (vesikirppu)

(OECD TG 202)

sektarangattomille	
Myrkyllisyys leville	EC50 - Pseudokrohnarella subcapitata (Selenastrum capricornutum) - 495 mg/l - 72 h (OECD TG 201)
Myrkyllisyys bakteerille	Hengityksen estäminen EC50 - bakteeri - 511 mg/l - 2 h
122 Pysyvyys ja hajoavuus	aerobinen - Altistusikaika 28 d Tulot: 0 % - Valtavasti biologisesti hajoava. (OECDn testiohje 301F)
123 Bioerittyvyys	tieloja ei ole käytettävissä
124 Liikkuvuus maaperässä	tieloja ei ole käytettävissä
125 PBT- ja vPvB-arvoinnin tulokset	PBT- ja vPvB- arvoja ei ole saatavilla, koska kemiallista turvallisuusarviota ei vaadita
126 Muut haitalliset vaikutukset	Haitallista vesieläölle, pitkäaikaisia haittavaikutuksia.

KOHTA 13: Jätteiden käsittelyyn liittyvät näkökohdat

- 13.1 Jätteiden käsitelymenetelmät
- Tuote
- Tämä palava aine poltetaan laitoksessa, jossa on jälkipoltti ja kaasunpesä/järjestelmä. Yhdistämät ja ei kierrätettävät luodit on lajitettava hyväksytylle jätteenkäsittelylaitokselle.
- Likaantunut pakkaus
- Hävettävä kuten käytännön tuote.

KOHTA 14: Kuljetustiedot

- 14.1 YK-numero
- ADR/RID: 2815
- IMDG: 2815
- IATA: 2815
- 14.2 Kuljetuksessa käytettävä virallinen nimi
- ADR/RID: N-AMINOETHYLPYPERATSIINI
- IMDG: N-AMINOETHYLPYPERAZINE
- IATA: N-Aminoethylpyperazine
- 14.3 Kuljetuksen vaaraluokka
- ADR/RID: 8
- IMDG: 8
- IATA: 8
- 14.4 Pakkausryhmä
- ADR/RID: III
- IMDG: III
- IATA: III
- 14.5 Ympäristövaarat
- ADR/RID: ei
- IMDG Marine pollutant: no
- IATA: no
- 14.6 Erityiset varotoimet käyttäjälle
- tieloja ei ole käytettävissä

KOHTA 15: Lainsäädäntöä koskevat tiedot

- Tämä käyttöturvallisuustiedote täyttää Asetuksen (EY) N:o 1907/2006 vaatimukset.
- 15.1 Nimennomaisesti aineetta tai seosta koskevat turvallisuus-, terveys- ja ympäristönsäännökset tai -lainsäädäntö

- tieloja ei ole käytettävissä
- 15.2 Kemikaaliturvallisuusarviointi
- Tälle tuotteelle kemiallista turvallisuusarviota ei tehty
- Aldrich - A55209

KOHTA 16: Muut tiedot

Kohdissa 2 ja 3 mainittujen H-lausekkeiden täydelliset tekstit.

- Acute Tox. Välttön myrkyllisyys
- Aquatic Chronic Krooninen myrkyllisyys vesieläölle
- H302 Haitallista nieltynä.
- H311 Myrkyllistä joutuessaan iholle.
- H314 Voimakkaasti ihon syyttävää ja silmiä vaurioittavaa.
- H317 Voi aiheuttaa allergisen ihoreaktion.
- H412 Haitallista vesieläölle, pitkäaikaisia haittavaikutuksia.
- H412 Ihosyyttävyys
- Skin Corr. Ihon herkistyminen
- Skin Sens. Ihon herkistyminen

R-lausekkeiden koko teksti, joihin viitataan kohdissa 2 ja 3

- C Syövyttävä
- R21/22 Terveelle haitallista joutuessaan iholle ja nieltynä.
- R34 Syövyttävää.
- R43 Ihokosketus voi aiheuttaa herkistymistä.
- R52/53 Haitallista vesieläölle, voi aiheuttaa pitkäaikaisia haittavaikutuksia vesiympäristössä.

Lisätietoja

Copyright 2014 Sigma-Aldrich Co. LLC. Licenssi myöntää rajoittamattoman kopioinnin vain sisäiseen käyttöön.

Yhteiset tiedot ovat tämänhetkisen tietämyksen mukaan oikeita, mutta niitä voidaan käyttää vain ohjeellisesti. Tämän dokumentin sisältö perustuu tämänhetkiseen tietämykseen ja se soveltuu tuoteeseen huomioon ottaen asianmukaiset turvaohjeet. Se ei takaa tuotteen ominaisuuksia. Sigma ei vastaa minkäänlaisista tuotteiden käsittelystä aiheutuneista vahingoista. Lisätiedot ja myyntiehtot löytyvät laskun tai lähetyksien takapuolelta tai osoitteesta [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com).